یونٹ

8

d اور f بلاک عناصر

(The d-and f-Block Elements)

5262CH08

مقاصد

اس اکائی کا مطالعہ کرنے کے بعد آپ اس قابل ہوجائیں گے کہ

- دوری جدول میں d اور f عناصر کے مقام کے بارے میں سیکھ سکیں۔
- عبوری (d بلاک) اور اندرونی عبوری (f بلاک) عناصر کے الیکٹرانی تشکل کو سمجھ سکیں۔
- الیکٹروڈ مضمر قدروں کی شکل میں مختلف تکسیدی حالتوں کے نسبتی استحکام کی اہمیت سمجھ سکیں۔
- $K_2Cr_2O_7$ اور $KMnO_4$ جیسے کچھ اہم مرکبات کی تیاری، خصوصیات، ساخت اور استعمال کا بیان کرسکیں۔
- d اور f بلاک عناصر کی عمومی خصوصیات اور ان میں عمومی افقی اور گروپ رجحانات کو سمجھ سکیں۔
- f بلاک عناصر کی خصوصیات کا بیان کرسکیں گے نیز لینتھینائڈ اور ایکٹینائڈ کا ان کے الیکٹرانی تشکل، تکسیدی حالتیں اور کیمیائی طرز عمل کی نسبت سے موازنہ کرسکیں۔

آئرن کاپر، سلور اور سونا اور عبوری دھاتوں میں سے ہیں جنھوں نے انسانی تہذیب کی ترقی میں اہم رول ادا کیا ہے۔ Th، Pa اور U جیسی اندرونی عبوری عناصر جدید دور میں نیوکلیائی توانائی کے بہترین مآخذ ہیں

دوری جدول کا d بلاک گروپ 3 تا 12 کے عناصر پر مشتمل ہے جس میں چاروں طویل ادوار (periods) میں سے ہر ایک میں d ارٹبل بتدریج بھرے ہوتے ہیں۔ f بلاک عناصر وہ عناصر ہیں جن میں 4f اور 5f ارٹبل بتدریج بھرے ہوئے ہیں۔ ان کو دوری جدول میں سب سے نیچے علیحدہ قطار میں رکھا گیا ہے۔ عبوری دھاتیں اور اندرونی عبوری دھاتیں جیسے نام عموماً بالترتیب d اور f بلاک کے عناصر کے لیے استعمال کیے جاتے ہیں۔ عبوری دھاتوں کے خاص طور سے 4 سلسلے ہیں، 3d سلسلہ (Sc سے Zn تک) 4d سلسلہ (Y سے cd تک) اور 5d سلسلہ (La سے اور HgHf تک اور چوتھا 6d سلسلہ جو کہ Ac سے شروع ہوتا ہے اور عناصر Rt سے Cn تک۔

اندرونی عبوری دھاتوں کے دو سلسلے 4f Cs سے Lu اور 5f Th سے Lt تک بالترتیب لینتھینائڈ (lanthanoids) اور ایکٹینائڈ (actinoids) کہلاتے ہیں۔

ابتدا میں یہ نام عبوری دھاتیں اس حقیقت سے نکلا ہے کہ ان کی کیمیائی خصوصیات S۔ بلاک اور P بلاک عناصر کے درمیان عبوری ہیں۔ اب آئی یو پی اے سی (IUPAC) کے مطابق عبوری عناصر کی تعریف اس طرح کی جاتی ہے کہ جن عناصر کے تعدیل ایٹم یا آئن میں نامکمل d۔ آربٹل ہوتے ہیں۔ گروپ 12 کے زنک، کیڈیم اور مرکزی اپنی مشترک تکسیدی حالتوں اور گراؤنڈ اسٹیٹ میں مکمل d^{10} تشکل رکھتے ہیں اور اسی لیے انہیں عبوری دھاتیں تصور نہیں کیا جاتا۔ تاہم عبوری سلسلہ بالترتیب 3d، 4d اور 5d کے آخری تین ممبران ہونے کی وجہ سے ان کی کیمسٹری کا مطالعہ عبوری دھاتوں کی کیمسٹری کے ساتھ کیا جاتا ہے۔ ان کے

ایٹموں میں جزوی طور پر بھرے ہوئے d اور f ارٹبل کی موجودگی کی وجہ سے عبوری عناصر اور ان کے مرکبات کا مطالعہ غیرعبوری عناصر گروپ کے عناصر سے علیحدہ کیا جاتا ہے۔ تاہم، گرفت کے عام نظریہ کا اطلاق جو کہ غیرعبوری گروپ عناصر پر ہوتا ہے عبوری عناصر پر بھی اس کا اطلاق کامیابی کے ساتھ ہوتا ہے۔

متعدد بیش قیمتی دھاتیں جیسے چاندی، سونا اور پلیٹینم نیز لوہا، کاپر اور ٹائٹینم جیسی صنعتی اہمیت کی حامل دھاتیں عبوری دھاتوں سے تعلق رکھتی ہیں۔

اس اکائی میں، ہم سب سے پہلے عبوری دھاتوں کے الیکٹرانی تشکل، وقوع اور عمومی خصوصیات کا ذکر کریں گے اور عبوری دھاتوں کی پہلی قطار (3d) کی خصوصیات میں رجحانات اور کچھ اہم مرکبات کی تیاری اور خصوصیات پر زیادہ زور دیا جائے گا۔ اس کے بعد اندرونی عبوری دھاتوں کے کچھ عام پہلوؤں جیسے الیکٹرانی تشکل، تکسیدی حالتیں اور کیمیائی تعاملیت پر غور کیا جائے گا۔

عبوری عناصر (d بلاک) (The Transition Elements (d-Block))

8.1 دوری جدول میں مقام (Position in the Periodic Table)

d بلاک دوری جدول کے ایک بڑے مڈل سیکشن پر مشتمل ہے جو کہ s اور p' بلاک کے درمیان میں ہے۔ d بلاک کے عناصر کو 'عبوری' نام اس لیے دیا گیا ہے کیونکہ یہ s اور b' بلاک عناصر کے درمیان میں واقع ہیں۔ ان کے ایٹموں میں آخری سے پہلے انرجی لیول کے 4d ارٹبل میں الیکٹران حاصل کیے جاتے ہیں جس سے عبوری دھاتوں کی چار قطاریں تشکیل پاتی ہیں یعنی 3d، 4d، 5d اور 6d۔ عبوری عناصر کے ان سلسلوں کو جدول 8.1 میں دکھایا گیا ہے۔

8.2 'd' بلاک عناصر کا الیکٹرانی تشکل (Electronic Configurations of the d-Block Elements)

عمومی طور پر ان عناصر کا طور پر الیکٹرانی تشکل $(n\text{-}1)d^{1-10}ns^{1-2}$ ہے۔ $(n\text{-}1)$ اندرونی d ارٹبل کو ظاہر کرتا ہے جس میں 1 سے 10 تک الیکٹران ہو سکتے ہیں اور سب سے باہری ns ارٹبل میں ایک یا دو الیکٹران ہو سکتے ہیں۔ تاہم اس تعمیم میں کچھ استثنٰی بھی ہیں کیونکہ $(n\text{-}1)d$ اور ns ارٹبل کی توانائی میں معمولی فرق ہوتا ہے۔ مزید یہ کہ نصف اور مکمل بھرے ہوئے ارٹبل کے سیٹ نسبتاً زیادہ مستحکم ہیں۔ اس فیکٹر کے نتیجے کی عکاسی 3d سیریز میں Cr اور Cu کے الیکٹرانی تشکل میں ہوتی ہے۔ مثال کے طور پر Cr کے کیس پر غور کیجیے جس کا الیکٹرانی تشکل $3d^4s^2$ کے بجائے $3d^5s^1$ ہے، ارٹبل کے دوسیٹوں ($3d$ اور $4s$) کے درمیان توانائی فرق اتنا کم ہے کہ وہ الیکٹرانوں کو $3d$ ارٹبل میں داخل ہونے سے روکنے کے لیے کافی ہے۔ اسی طرح Cu کے معاملے میں تشکل $3d^{10}4s^1$ ہے $3d^94s^2$ نہیں۔ عبوری عناصر کا بیرونی الیکٹرانی تشکل جدول 8.1 میں دکھایا گیا ہے۔

جدول 8.1 عبوری عناصر کا بیرونی الیکٹرانی تشکل (گراؤنڈ اسٹیٹ)

پہلی سیریز										
Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Sc	
30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	Z
2	1	2	2	2	2	1	2	2	2	4s
10	10	8	7	6	5	5	3	2	1	3d

دوسری سیریز

Cd	Ag	Pd	Rh	Ru	Tc	Mo	Nb	Zr	Y	
48	47	46	45	44	43	42	41	40	39	Z
2	1	0	1	1	1	1	1	2	2	5s
10	10	10	8	7	6	5	4	2	1	4d

تیسری سیریز

Hg	Au	Pt	Ir	Os	Re	W	Ta	Hf	La	
80	79	78	77	76	75	74	73	72	57	Z
2	1	1	2	2	2	2	2	2	2	6s
10	10	9	7	6	5	4	3	2	1	5d

چوتھی سیریز

Cn	Rg	Ds	M6	Hs	Bh	Sg	Db	Rf	Ac	
112	111	110	109	108	107	106	105	104	89	Z
2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	7s
10	10	8	7	6	5	4	3	2	1	6d

Zn، Cd، Hg اور Cn کی الیکٹرانی تشکل کے باہری آربٹل کو جنرل فارمولہ $(n-1)d^{10}ns^2$ سے ظاہر کیا گیا ہے۔ ان عناصر میں ارٹبل ان کی گراؤنڈ اسٹیٹ اور مشترک تکسیدی حالتوں میں مکمل طور پر بھرے ہوئے ہیں۔ لہٰذا انہیں عبوری عناصر تصور نہیں کیا جاتا۔

عبوری عناصر کے d ارٹبل دیگر ارٹبل (s اور p) کے مقابلے میں ایٹم کی باہری سطح سے باہر نکلے ہوئے ہوتے ہیں اسی لیے یہ اطراف کے ایٹموں کے ذریعہ زیادہ متاثر ہوتے ہیں اور اپنے آس پاس کے ایٹموں کو متاثر کرتے ہیں۔ عبوری دھاتیں اور ان کے مرکبات وسطی خصوصیات اور پیرا مقناطیسی طرزعمل کا اظہار کرتے ہیں۔ ان تمام خصوصیات سے اس اکائی میں بعد میں بحث کی گئی ہے۔

غیرعبوری گروپ عناصر کے مقابلے عبوری عناصر کی خصوصیات میں بہت زیادہ افقی یکسانیت موجود ہیں۔ تاہم گروپ میں کچھ یکسانیت بھی پائی جاتی ہیں۔ ہم سب سے پہلے عام خصوصیات اور افقی قطاروں (بالخصوص 3d قطار) میں ان کے رجحانات کا مطالعہ کریں گے اور پھر کچھ گروپ خصوصیات پر غور کیا جائے گا۔

مثال 8.1 کسی بنیاد پر آپ کہہ سکتے ہیں کہ اسکینڈیم (Z=21) ایک عبوری عنصر ہے۔ لیکن جستہ (Z=30) نہیں؟

حل اسکینڈیم ایٹم کے معاملے میں اس کی گراؤنڈ اسٹیٹ (3d) میں 3d ارٹبل کے نامکمل بھرا ہونے کی وجہ سے، اسے عبوری عنصر تصور کیا جاتا ہے۔ اس کے برعکس زنک ایٹم میں اس کی گراؤنڈ اسٹیٹ اور تکسیدی حالت دونوں میں d ارٹبل مکمل طور سے بھرا ہوا ہے $(3d^{10})$۔ اس لیے اسے عبوری عنصر تسلیم نہیں کیا جاتا۔

متن پر مبنی سوالات

8.1 سلورایٹم میں اس کی گراؤنڈ اسٹیٹ میں d اربٹل مکمل طور سے بھرا ہوا ہے $(4d^{10})$۔آپ کیسے کہہ سکتے ہیں کہ یہ عبوری عنصر ہے؟

درج ذیل سیکشن میں ہم صرف پہلی عبوری قطار کے عناصر کی خصوصیات کا مطالعہ کریں گے

8.3 عبوری عناصر (d بلاک) کی عمومی خصوصیات (General Properties of the Transition Element (de-Block)

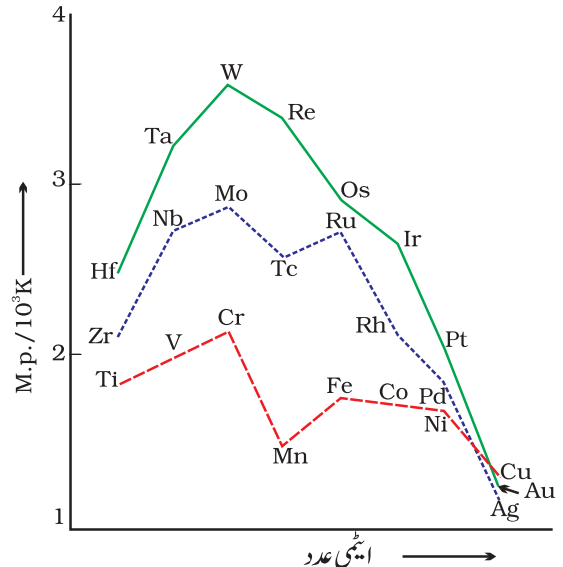
8.3.1 (Physical Properties)

تقریباً تمام عبوری عناصر بہت زیادہ تناؤ کی قوت (high tensile strength)، تار پذیری (Cluctitity lity)، ورق پذیری (malleability)، بہت زیادہ حرارتی اور برقی ایصالیت اور دھاتی چمک جیسی دھاتی خصوصیات کا مظاہرہ کرتے ہیں۔ باستثنیٰ زنک cd، Zn، Hg اور عام درجۂ حرارت پر ایک یا زیادہ دھاتی ساخت کا مظاہرہ کرتے ہیں۔

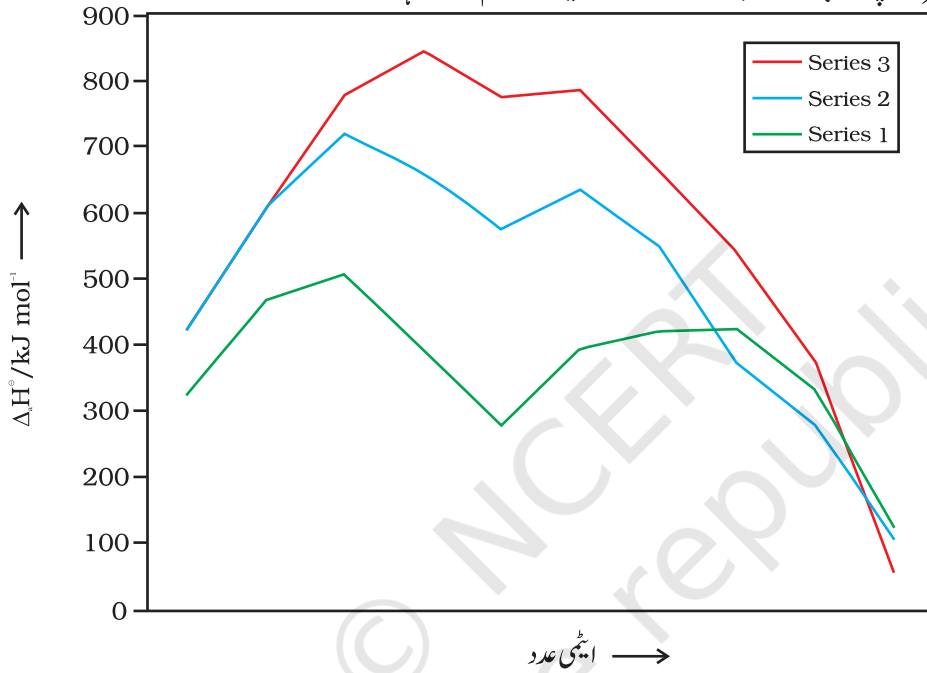
عبوری دھاتوں کی ینٹس ساخت

Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Sc
X (hcp)	ccp	ccp	ccp (hcp)	bcc (hcp)	X (bcc,ccp)	bcc	bcc	hcp (bcc)	hcp (bcc)
Cd	**Ag**	**Pd**	**Rh**	**Ru**	**Tc**	**Mo**	**Nb**	**Zr**	**Y**
X (hcp)	ccp	ccp	hcp	hcp	hcp	bcc	bcc	hcp (bcc)	hcp (bcc)
Hg	**Au**	**Pt**	**Ir**	**Os**	**Re**	**W**	**Ta**	**Hf**	**La**
X	ccp	ccp	ccp	hcp	hcp	bcc	bcc	hcp (bcc)	hcp (ccp,bcc)

(bcc = body centred cubic; hcp = hexagonal close packed; ccp = cubic close packed; X = a typical metal structure).

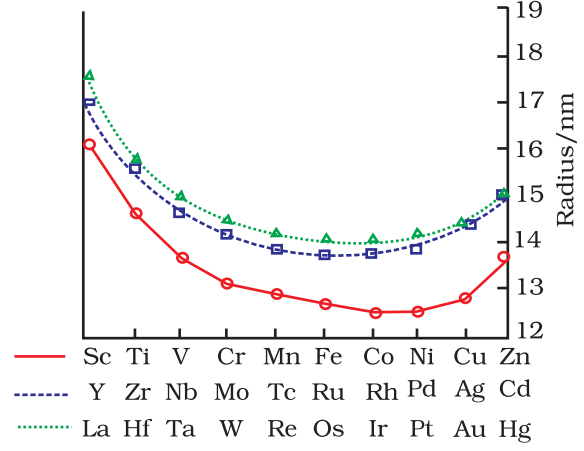
عبوری دھاتیں (Zn، cd اور Hg استثنیٰ ہیں) بہت زیادہ سخت اور بہت کم طیران پذیر ہوتی ہیں۔ ان کے نقطہ گداخت اور نقطہ جوش بہت زیادہ ہوتے ہیں۔ شکل 8.1 میں $3d$، $4d$ اور $5d$ عبوری دھاتوں کے نقطہ گداخت دکھائے گئے ہیں۔ ان دھاتوں کے بہت زیادہ نقطہ گداخت ہونے کی وجہ یہ ہے کہ بین ایٹمی دھاتی بندش میں ns الیکٹرانوں کے علاوہ $(n-1)d$ الیکٹرانوں کی بہت بڑی تعداد ملوث ہوتی ہے۔ کسی بھی قطار میں ان دھاتوں کے نقطہ گداخت میں اضافہ ہوتا ہے اور d^5 پر یہ سب سے زیادہ ہوتا ہے اور Mn اور Tc کی بے قاعدہ قدروں کو چھوڑ کر، اور ایٹمی عدد میں اضافہ کے ساتھ اس میں باقاعدہ کمی آتی ہے۔ ان کی ایٹومائزیشن اینتھالپی بہت زیادہ ہوتی ہیں

شکل 8.1: عبوری دھاتوں کے نقطہ گداخت کے رجحانات

ہوتی ہیں جیسا کہ شکل 8.2 میں دکھایا گیا ہے۔ ہر ایک سلسلہ کے درمیان maxima یہ ظاہر کرتا ہے کہ فی d ارٹبل ایک بغیر جوڑے کا الیکٹران خاص طور سے مضبوط بین ایٹمی باہمی عمل کے لیے موافق ہے۔عمومی طور پر کہا جائے تو، گرفتی الیکٹرانوں کی تعداد جتنی زیادہ ہوگی بندش اتنی ہی زیادہ مضبوط ہوگی۔ کیونکہ کسی دھات کے معیاری الیکٹروڈ مضمر کے تعین میں ایٹوماٸزیشن کی اینتھالپی ایک اہم عوامل ہے اس لیے وہ دھاتیں جن کی ایٹومائزیشن کی اینتھالپی بہت زیادہ (یعنی نقطہ جوش بہت زیادہ ہے) ہے اپنے تعاملات میں نوبل رجحان کا مظاہرہ کرتی ہیں۔(بعد میں الیکٹروڈ مضمر پر غور کیجیے)

ایک اور تعمیم جو کہ شکل 8.2 سے اخذ کی جاسکتی ہے وہ یہ ہے کہ دوسرے اور تیسرے سلسلہ کی دھاتوں کی ایٹومائزیشن کی اینتھالپی پہلے سلسلہ کے نظیری عناصر کے مقابلے میں زیادہ ہوتی ہے۔ یہ کسی دھات کے بہت زیادہ سرعت پائے جانے کی وجہ متعین کرنے کے لیے بہت اہم عوامل ہے۔

شکل 8.2: عبوری عناصر کی ایٹومائزیشن کی اینتھالپی کے رجحانات

8.3.2 عبوری دھاتوں کے آینی اور ایٹمی سائز میں تغیر (Variation in Atomic and Ionic Sizes of Transition Metals)

عمومی طور پر، ایک دیے ہوئے سلسلہ میں یکساں چارج والے آین ایٹمی عدد میں اضافہ کے ساتھ نصف قطر میں بتدریج کمی کو ظاہر کرتے ہیں۔اس کی وجہ یہ ہے کہ ہر مرتبہ جب نیا الیکٹران d ارٹبل میں داخل ہوتا ہے تو نیوکلیائی چارج میں ایک اکائی کا اضافہ ہوجاتا ہے۔ یہ یاد کیا جاسکتا ہے کہ d الیکٹران کا شیلڈنگ اثر مؤثر نہیں ہوتا، اس لیے نیوکلیائی چارج اور سب سے باہر والے الیکٹران کے درمیان ساکن برقی کشش (electrostatic attraction) میں اضافہ ہوتا ہے اور آینی نصف قطر کم ہوجاتا ہے۔ بالکل یہی رجحان ایک دیے ہوئے سلسلہ کے ایٹمی نصف قطر میں بھی پایا جاتا ہے۔ حالانکہ ایک ہی سلسلہ میں تغیر بہت ہی کم ہوتا ہے۔ ایک دلچسپ نقطہ ابھر کر آتا ہے جب ایک سلسلہ کے ایٹمی سائز کا موازنہ دوسرے سلسلہ کے نظیری عناصر سے کیا جاتا ہے۔شکل 8.3 میں خط انحنا عناصر کے پہلے سلسلہ ($3d$) سے دوسرے سلسلہ ($4d$) تک اضافہ کو ظاہر کرتا ہے لیکن تیسرے سلسلہ ($5d$) کے نصف قطر مجازی طور پر دوسرے سلسلہ کے نظیری ممبران کے نصف قطر کے مساوی ہیں۔ یہ مظہر $4f$ ارٹبل کی مداخلت سے وابستہ ہے جو کہ عناصر کے $5d$ سلسلہ کے شروع ہونے سے پہلے بھرا جانا چاہیے $5d$ ارٹبل سے پہلے $4f$ ارٹبل

کے بھرنے کی وجہ سے ایٹمی نصف قطر میں باقاعدہ کمی لینتھینائڈ انقباض (Lanthanoid contration) کہلاتی ہے جو کہ ایٹمی عدد میں اضافہ ہونے کے ساتھ ایٹمی سائز میں متوقع اضافہ کی تلافی کرتا ہے۔ لینتھینائڈ انقباض کا کل نتیجہ یہ نکلتا ہے کہ دوسرا اور تیسرا d سلسلہ یکساں نصف قطر (مثلاً Zr 160 pm، Hf 159 pm) نیز طبیعی اور کیمیائی خصوصیات میں یکسانیت کو ظاہر کرتے ہیں جو کہ عام فیملی تعلق کی بنیاد پر متوقع خصوصیات کے مقابلے کافی یکساں ہیں۔

شکل **8.3**: عبوری عناصر کے ایٹمی نصف قطر کے رجحانات

لینتھینائڈ انقباض کے لیے ذمہ دار فیکٹر کس قدر ایک عام عبوری سلسلہ میں کیے جانے والے مشاہدہ سے یکسانیت رکھتا ہے اور یکساں وجہ کا سبب ہے یعنی ارٹبل کے ایک ہی سیٹ میں ایک الیکٹران کی دوسرے الیکٹران کے ذریعے ناقص شیلڈنگ۔ تاہم $4f$ الیکٹران کی دوسرے الیکٹران کے ذریعہ شیلڈنگ d الیکٹران کی دوسرے الیکٹران کے ذریعہ شیلڈنگ کے مقابلے کم ہوتی ہے اور جیسے جیسے سلسلہ میں نیوکلیائی چارج بڑھتا جاتا ہے پورے $4f^n$ کے سائز میں باقاعدہ کمی ہوتی جاتی ہے۔

دھاتی نصف قطر میں کمی ایٹمی کمیت میں اضافہ سے وابستہ ہے جس کی وجہ سے ان عناصر کی کثافت میں عمومی اضافہ ہوتا ہے۔ اس طرح ٹائیٹینم (Z-22) سے کاپر (Z-29) تک کثافت میں بامعنی اضافہ نوٹ کیا جاسکتا ہے۔ (جدول 8.2)

جدول **8.2**: عبوری عناصر کے پہلے سلسلہ کے الیکٹرانی تشکل اور کچھ دیگر خصوصیات

عنصر		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
ایٹمی عدد الیکٹرانی تشکل		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	M	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
	M^+	$3d^14s^1$	$3d^24s^1$	$3d^34s^1$	$3d^5$	$3d^54s^1$	$3d^64s^1$	$3d^74s^1$	$3d^84s^1$	$3d^{10}$	$3d^{10}4s^1$
	M^{2+}	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
	M^{3+}	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	–	–
ایٹومائزیشن کی اینتھالپی $\Delta_aH^\ominus$/kJ mol^{-1}		326	473	515	397	281	416	425	430	339	126
آیونائزیشن اینتھالپی $\Delta_iH^\ominus$/kJ mol^{-1}											
$\Delta_iH^\ominus$	I	631	656	650	653	717	762	758	736	745	906
$\Delta_iH^\ominus$	II	1235	1309	1414	1592	1509	1561	1644	1752	1958	1734
$\Delta_iH^\ominus$	III	2393	2657	2833	2990	3260	2962	3243	3402	3556	3829
دھاتی/آئنی	M	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137
نصف قطر/pm	M^{2+}	–	–	79	82	82	77	74	70	73	75
	M^{3+}	73	67	64	62	65	65	61	60	–	–
معیاری الیکٹروڈ	M^{2+}/M	–	−1.63	−1.18	−0.90	−1.18	−0.44	−0.28	−0.25	+0.34	-0.76
مضمر $E^\ominus$/V	M^{3+}/M^{2+}	–	−0.37	−0.26	−0.41	+1.57	+0.77	+1.97	–	–	–
کثافت/g cm^{-3}		3.43	4.1	6.07	7.19	7.21	7.8	8.7	8.9	8.9	7.1

مثال 8.2 عبوری دھاتیں بہت زیادہ ایٹو مائزین کی اینتھالپی کیوں ظاہر کرتی ہیں؟

حل ان کے ایٹموں میں بغیر جوڑے کے الیکٹرانوں کی بہت بڑی تعداد کی وجہ سے ان میں بہت زیادہ بین ایٹمی باہمی عمل ہوتا ہے اور ایٹموں کے درمیان بہت مضبوط بندش ہوتی ہے۔ نتیجتاً ایٹو مائزیشن کی اینتھالپی بہت زیادہ ہوتی ہے۔

متن پر مبنی سوالات

8.2 Sc (Z=21) سے لے کر Zn (Z=30) تک کے سلسلہ میں زنک کی ایٹو مائزیشن کی اینتھالپی سب سے کم ہے یعنی $128\ kJmol^{-1}$ کیوں؟

8.3.3 آیونائزیشن اینتھالپی (Ionisation Enthalpies)

عبوری عناصر کے ہر ایک سلسلہ میں بائیں سے دائیں طرف آیونائزیشن اینتھالپی میں اضافہ ہوتا ہے۔ اندرونی d ارٹبل کے بھرنے کے ساتھ نیوکلیائی چارج میں اضافہ ہونے کی وجہ سے جدول 8.2 میں پہلی قطار کے عناصر کی پہلی تین آیونائزیشن اینتھالپی دی ہوئی ہیں۔ ان قدروں سے ظاہر ہوتا ہے کہ ان عناصر کی متواتر اینتھالپی میں اس طرح اضافہ نہیں ہوتا جیسا کہ غیر عبوری گروپ عناصر ظاہر کرتے ہیں۔ عبوری عناصر کے سلسلے میں آیونائزیشن اینتھالپی میں تبدیلی بمقابلہ ایک پیریڈ میں غیر عبوری عناصر کے بہت کم ہوتی ہے۔ حالانکہ پہلی آیونائزیشن اینتھالپی میں اضافہ ہوتا ہے لیکن اسی قطار میں متواتر عناصر کی دوسری اور تیسری آیونائزیشن اینتھالپی میں یہ بہت زیادہ اضافہ ہوتا ہے۔

3*d* سلسلے کی دھاتوں کی پہلی آیونائزیشن اینتھالپی میں بے قاعدہ رجحان، حالانکہ تھوڑا سا کیمیائی اہمیت کا حامل ہے، کی وجہ یہ ہے کہ ایک الیکٹران کی علیحدگی 4s اور 3*d* ارٹبل کی نسبتی توانائیوں کو تبدیل کر دیتی ہے۔ آپ پڑھ چکے ہیں کہ d بلاک کے عناصر آئن بناتے ہیں اور ns الیکٹران (n-1)d الیکٹرانوں سے پہلے نکلتے ہیں۔ 3d قطار میں جب ہم آگے بڑھتے ہیں تو ہم دیکھتے ہیں کہ سکینڈیم (Sc) سے زِنک (Zn) تک نیوکلیئر چارج بڑھ رہا ہے لیکن الیکٹران داخلی سب شیل یعنی 3d میں داخل ہو رہے ہیں۔ یہ 3d الیکٹران 4s الیکٹرانوں کو نیوکلیئر چارج بڑھانے سے بچاتے ہیں۔ یہ اس سے زیادہ مؤثر ہے جہاں باہری شیل کے الیکٹران ایک دوسرے کو بچاتے ہیں۔ لہٰذا ایٹمی نصف قطر کم تیزی سے گھٹتا ہے۔ لہٰذا 3d قطار میں آیونائزیشن توانائی بہت کم بڑھتی ہے۔ اس لیے دوہرے یا زیادہ چارج والے آئن کا الیکٹرانی تشکل *dn* ہے جس میں کوئی 4s الیکٹران نہیں ہے۔ مؤثر نیوکلیائی چارج میں اضافہ ہوتا ہے اس لیے عام طور سے دوسری آیونائزیشن اینتھالپی میں متوقع اضافہ کا رجحان ہوتا ہے۔ کیونکہ ایک d الیکٹران دوسرے d الیکٹران کو نیوکلیر چارج کے اثر سے نہیں بچاتا۔ کیوں کہ d آربٹل Orientation میں مختلف ہوتے ہیں۔

تاہم دوسری اور تیسری آیونائزیشن اینتھالپی کے لگاتار بڑھنے کی رفتار Mn^{2+} اور Fe^{3+} کی تشکیل کو روکتی ہے۔ دونوں میں آئن d5 تشکل رکھتے ہیں۔ ایسی ہی رکاوٹ بعد کی عبوری سلسلے کو تقابلی عناصر کے ساتھ بھی ہوتی ہے۔

dn الیکٹرانی تشکل کے لیے آیونائزیشن توانائی میں تغیرات کی وضاحت درج ذیل ہے۔

آیونائزیشن اینتھالپی کی قدر کے لیے تین اصطلاحات اس طرح ہیں۔ ہر الیکٹران کی نیوکلیس کی سمت کشش، الیکٹرانوں کے درمیان دفع (ہٹاؤ) اور باہمی تبادلے کی توانائی استحکام کی ذمہ دار ہے۔ باہمی تبادلے کی توانائی زوال پذیر آربٹل میں متوازی گھماؤ والے کل ممکنہ جوڑوں کی تعداد کی نسبت میں ہوتی ہے۔ جب بہت سے الیکٹران زوال پذیر آربٹل کے ایک سیٹ میں ہوتے ہیں تو کمترین توانائی کی سطح آربٹل کے تنہا قبضہ کی اعلیٰ ترین ممکنہ

حد اور متوازی گھماؤ کے مطابق ہوتی ہے۔(ہُنڈ کا کلیہ)

باہمی تبادلے کی توانائی کا نقصان استحکام کو بڑھاتا ہے۔ جب استحکام بڑھتا ہے تو آیونائزیشن زیادہ مشکل ہوجاتا ہے۔ d^6 تشکل میں باہمی تبادلے کی توانائی میں کوئی نقصان نہیں ہے Mn^+ کا تشکل $3d^5 4s^1$ اور Cr^+ کا تشکل $3d^5$ ہے۔لہٰذا Mn^+ کی آیونائزیشن اینتھالپی Cr^+ سے کم ہوگی۔ اسی طرح Fe^{2+} کا تشکل $3d^6$ ہے اور Mn^{2+} کا تشکل $3d^5$ ہے لہٰذا Fe^{2+} کی آیونائزیشن اینتھالپی Mn^{2+} سے کم ہوگی۔ دوسرے الفاظ میں ہم کہہ سکتے ہیں کہ Fe کی تیسری آیونائزیشن اینتھالپی Mn سے کم ہے۔

ان دھاتوں کی کمترین مشترک تکسیدی حالت 2+ ہے۔گیس ایٹموں سے M^{+2} آینوں کی تشکیل کے لیے ہر ایک عنصر کے لیے ایٹومائزیشن کی اینتھالپی کے ساتھ ساتھ پہلی اور دوسری آیونائزیشن اینتھالپی کا حاصل جمع درکار ہوتا ہے۔مغلوب اصطلاح دوسری آیونائزیشن اینتھالپی ہے جو کہ Cr اور Cu کے لیے غیر معمولی اونچی قدروں کو ظاہر کرتا ہے جہاں M^+ آینوں کا d^5 اور d^{10} تشکل ہے۔ Zn کی قدر نظری طور پر کم ہے کیونکہ آیونائزیشن الیکٹران کے اخراج کے سبب سے ہے جو کہ مستحکم d^{10} تشکل کا سبب ہے۔ تیسری آیونائزیشن اینتھالپی میں رجحان 4s ارٹبل فیکٹر کے ذریعہ پیچیدہ (complicated) نہیں ہوتا اور عمومی بڑھتے ہوئے رجحان پر منطبق d^5 (Mn^{2+}) اور $d^{10}(Zn^{2+})$ آینوں سے ایک الیکٹران کو نکالنے میں زیادہ مشکل کو ظاہر کرتا ہے۔ مزید کاپر، نکل اور زنک کی تیسری آیونائزیشن اینتھالپی کی اونچی قدریں ظاہر کرتی ہیں کہ ان عناصر کے لیے دو سے زیادہ تکسیدی حالتوں کو حاصل کرنا مشکل کیوں ہے۔

حالانکہ آیونائزیشن اینتھالپی تکسیدی حالتوں کے نسبتی استحکام کے متعلق کچھ رہنمائی فراہم کرتی ہے، یہ مسئلہ بہت پیچیدہ ہے اور تعمیم کے لیے قابل ترمیم نہیں ہے۔

8.3.4 تکسیدی حالتیں (Oxidation States)

عبوری عناصر کی اہم خصوصیات میں سے ایک خصوصیت ان کی متعدد تکسیدی حالتیں ہیں جو یہ اپنے مرکبات میں ظاہر کرتی ہیں جدول 8.3 پہلی قطار کے عبوری عناصر کی عام تکسیدی حالتوں کو ظاہر کرتی ہے۔

جدول **8.3**: پہلی قطار کے عبوری عناصر کی تکسیدی حالتیں

(سب سے زیادہ عام تکسیدی حالتوں کو جلی اعداد سے دکھایا گیا ہے۔)

Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Sc
+2	+1	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	
	+2	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
		+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	
					+5	+5	+5		
				+6	+6	+6			
					+7				

وہ عناصر جن کی تکسیدی حالتیں بہت زیادہ ہیں وہ یا تو سلسلہ کے درمیان میں ہیں یا اس کے نزدیک ہیں۔ مثال کے طور پر مینگنیز 2+ سے لے کر 7+ تک تمام تکسیدی حالتوں کو ظاہر کرتا ہے۔ انتہائی سروں پر تکسیدی حالتوں کی کم تعداد یا تو بہت کم الیکٹرانوں کو lose کرنے یا ساجھا (Sc, Tt) کرنے یا بہت زیادہ d الیکٹرانوں (اسی لیے چند ارٹبل دستیاب رہتے ہیں جن میں الیکٹران دوسروں کے ساتھ ساجھا کرتے ہیں)۔ کو اونچی گرفت (Cu,Zn) کے

لیے روکتی ہے۔ اس طرح سلسلہ میں سب سے پہلے اسکینڈیم (II) حجازی طور پر نامعلوم ہے، اور ٹائیٹینیم (IV)، Tt(III) یا Ti(II) کے مقابلے زیادہ مستحکم ہے۔ دوسرے سرے پر زنک کی صرف ایک تکسیدی حالت ہے جو کہ 2+ ہے (کوئی d الیکٹران ملوث نہیں ہے) واجب استحکام کی زیادہ سے زیادہ تکسیدی حالتیں مینگنیز ($Ti^{IV}O_2$, $V^{IV}O_2$)، ($Cr^{IV}O_4^{2-}$, $Mn^{IVI}O_4$) تک s اور d الیکٹرانوں کے حاصل جمع کے نظیری ہیں۔

مثال 8.3 اس عبوری عنصر کا نام بتایئے جو کہ متغیر تکسیدی حالتوں کو ظاہر نہیں کرتا۔

حل اسکینڈیم (Z=21) متغیر تکسیدی حالتوں کو ظاہر نہیں کرتا۔

متن پر مبنی سوالات

8.3 عبوری دھاتوں کے $3d$ سلسلہ میں سے کون سب سے زیادہ تکسیدی حالتوں کو ظاہر کرتا ہے اور کیوں؟

8.3.5 M^{2+}/M معیاری الیکٹروڈ مضمر میں رجحانات (Trends in the M^{2+}/M Standard Electrode potentials)

جدول 8.4 میں ٹھوس دھاتی آینوں کی محلول میں M^{2+} آینوں میں تبدیلی سے متعلق حرارتی کیمیائی پیرامیٹر اور ان کے معیاری الیکٹروڈ مضمر دیے گئے ہیں۔ Ev کی مشاہدہ کی گئی قدر اور جدول 8.4 کے اعداد وشمار کا استعمال کرکے تحسیب کی گئی قدر کا موازنہ شکل 8.4 میں کیا گیا ہے۔

مثبت Ev والے Cu کا یکتا طرز عمل ایسڈوں سے H_2 کے اخراج کی عدم صلاحیت کے لیے ذمہ دار ہے۔ صرف تکسیدی تیزاب (نائٹرک اور گرم مرتکز سلفیوک ایسڈ) Cu سے تعامل کرتا ہے۔ (CuCs کی Cu_2+(aq) میں تبدیلی کے لیے بہت زیادہ توانائی اس کی ہائڈریشن اینتھالپی کے ذریعہ متوازن نہیں ہوتی۔ سلسلہ میں کم منفی Ev قدروں کی طرف عمومی رجحان پہلی اور دوسری آیونائزیشن اینتھالپی کے حاصل جمع میں اضافہ سے متعلق ہے۔ یہ جاننا دلچسپ ہوگا کہ Ni ،Mn اور Zn کے لیے Ev کی قدریں رجحان سے متوقع قدر کے مقابلے زیادہ منفی ہیں۔

شکل 8.4: Ti سے Zn تک کے عناصر کے معیاری الیکٹروڈ مضمر کی تحسیب شدہ اور مشاہدہ کی گئی قدریں ($M^{2+} \rightarrow {}^{o}M$)

مثال 8.4 Cr^{2+} تحویلی اور Mn^{3+} تکسیدی کیوں ہے۔ جبکہ دونوں کا تشکل d^4 ہے۔

حل Cr^{2+} تحویلی ہے کیونکہ اس کا تشکل d^4 سے d^3 تک تبدیل ہوتا ہے۔ آخر الذکر میں نصف بھرا ہوا t_{2g} لیول ہے۔ (دیکھئے اکائی 9)۔ اس کے برعکس Mn^{2+} سے Mn^{3+} میں تبدیلی کا نتیجہ نصف بھرا ہوا (d^5) تشکل ہے جو کہ اضافی استحکام کا حامل ہے۔

متن پر مبنی سوالات

8.4 کاپر کے لیے $E^{\ominus}(M^{2+}/M)$ کی قدر مثبت $(+0.34V)$ ہے۔ اس کی کیا وجہ ہوسکتی ہے؟
(اشارہ: اونچی $\Delta_a H^{\ominus}$ اور کم $\Delta_{hyd} H^{\ominus}$ پر غور کیجیے)

M^{2+} میں نصف بھرے ہوئے d ذیلی شیل کا استحکام اور Zn^{2+} میں مکمل بھرا ہوا d^{10} تشکل ان کی $E^{\ominus}$ قدروں سے متعلق ہے جبکہ Ni کے لیے $E^{\ominus}$ کی قدر سب سے زیادہ منفی $\Delta_{hyd} H^{\ominus}$ سے متعلق ہے۔

جدول 8.4: پہلی قطار کے عبوری عناصر کے لیے حرارتی کیمیائی اعداد وشمار $(kJ \ mol^{-1})$ اور M(II) کی M میں تحویل کے لیے معیاری الیکٹروڈ مضمر

$E^{\ominus}/V$	$\Delta_{hyd}H^{V}(M^{2+})$	$\Delta_1 H_2^{\ominus}$	$\Delta_i H_1^{\ominus}$	$\Delta_a H^{\ominus}(M)$	عنصر (M)
-1.63	-1866	1309	656	469	Ti
-1.18	-1895	1414	650	515	V
-0.90	-1925	1592	653	398	Cr
-1.18	-1862	1509	717	279	Mn
-0.44	-1998	1561	762	418	Fe
-0.28	-2079	1644	758	427	Co
-0.25	-2121	1752	736	431	Ni
0.34	-2121	1958	745	339	Cu
-0.76	-2059	1734	906	130	Zn

8.3.6 M^{3+}/M^{2+} معیاری الیکٹروڈ مضمر میں رجحانات
(Trends in the M^{3+}/M^{2+} Standard Electrode Potentials)

$Ev(m^{3+}/M^{2+})$ کی قدریں (جدول 8.2) متغیر رجحانات کو ظاہر کرتی ہیں۔ Sc کی کم قدر Sc^{3+} کے استحکام کی عکاسی کرتی ہے جو کہ نوبل گیس تشکل رکھتا ہے۔ Zn کی سب سے زیادہ قدر Zn^{2+} کے مستحکم d^{10} تشکل سے ایک الیکٹران کو ہٹانے کی وجہ سے ہے۔ Mn کی نسبتاً زیادہ قدر ظاہر کرتی ہے کہ $Mn^{2+}(d^5)$ خاص طور سے مستحکم ہے، جبکہ Fe کی نسبتاً کم قدر ظاہر کرتی ہے کہ $Fe^{3+}(d^5)$ زیادہ مستحکم ہے۔

V کی نسبتاً کم قدر V^{2+} (نصف بھرا ہوا t_{2g} لیول، اکائی 9) کے استحکام سے وابستہ ہے۔

8.3.7 اونچی تکسیدی حالتوں کے استحکام میں رجحانات
(Trends in Stability of Higher Oxidation)

جدول 8.5 میں عبوری دھاتوں کے $3d$ سلسلہ کے مستحکم ہیلائڈ دکھائے گئے ہیں۔ سب سے بڑے تکسیدی اعداد TiX_4 (ٹیٹرا ہیلائڈ)، VF_5 اور CrF_6) میں ہیں۔ Mn کی +7 حالت سادہ ہیلائڈوں میں ظاہر نہیں ہوتی لیکن MnO_3F معلوم ہے اور Mn کے آگے FeX_3 اور CoF_3 کے علاوہ کسی بھا دھات کا ٹرائی ہیلائڈ نہیں ہے۔ فلورین میں اونچی تکسیدی حالت کے استحکام کی صلاحیت یا تو انوچی لیٹس توانائی کی وجہ سے ہے جیسا کہ CoF_3 کے معاملے میں ہے یا اونچے شریک گرفت مرکبات کے لیے اونچی بانڈ اینتھالپی کی وجہ سے ہے مثلاً VF_5 اور CrF_6۔

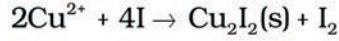
حالانکہ V^V صرف VF_5 کے ذریعہ ہی ظاہر کی جاتی ہے، تاہم دیگر ہیلائڈ ہائڈرولسس کے نتیجے میں آکسوہیلائڈ، VOX3 بناتے ہیں۔ فلورائڈوں کی ایک اور خصوصیت کم تکسیدی حالتوں میں ان کا عدم استحکام ہے مثلاً VX_2 (X=Cl, Br, I) اور CuX پر بھی اسی کا اطلاق ہوتا ہے۔

جدول 8.5: 3d دھاتوں کے ہیلائڈوں کے فارمولے

									تکسیدی عدد
						CrF_6			+ 6
						CrF_5	VF_5		+ 5
					MnF_4	CrX_4	VXI_4	TiX_4	+ 4
			CoF_3	$FeXI_2$	MnF_3	CrX_3	VX_3	TiX_3	+ 3
ZnX_2	CuX_2II	NiX_2	CoX_2	FeX_2	MnX_2	CrX_2	VX_2	TiX_2III	+ 2
	CuXIII								+ 1

Key: X = F → I; XI = F → Br; XII = F, CI; XIII = CI → I

دوسری طرف تمام Cu ہیلائڈ معلوم ہیں (آیوڈائڈ کو چھوڑ کر)۔ اس معاملے میں Cu^{2+}، I^- کی I2 میں تکسید کرتا ہے۔

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow Cu_2I_2(s) + I_2$$

تاہم، متعدد کاپر (I) مرکبات آبی محلول میں غیر مستحکم ہیں

$$2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$$

$Cu^+(aq)$ کے مقابلے $Cu^{2+}(aq)$ کا استحکام Cu^+ کے مقابلے $Cu^2(aq)$ کی زیادہ منفی $\Delta_{hyd}H^\ominus$ کی وجہ سے ہے جو کہ Cu کی دوسری آیونائزیشن اینتھالپی کے لیے تلافی سے کہیں زیادہ ہے۔

بہت زیادہ تکسیدی حالت کو آکسیجن کی صلاحیت آکسائڈوں میں ظاہر کی جاتی ہے۔ آکسائڈوں میں بہت اونچی تکسیدی حالت (جدول 8.6) گروپ نمبر کے ساتھ منطبق ہے اور یہ Sc_2O_3 سے Mn_2O_7 میں حاصل (attain) کی جاتی ہے۔ گروپ 7 کے آگے Fe_2O_3 سے اوپر Fe کا اور کوئی اعلیٰ آکسائڈ معلوم نہیں ہے، حالانکہ القلی میڈیم میں فیریٹ (VI) $(FeO_4)^{2-}$ بنتے ہیں لیکن وہ بہت جلد Fe_2O_3 اور O_2 میں تحلیل ہوجاتے ہیں۔ آکسائڈ کے علاوہ آکسوکیٹ آین V^V کو VO_2^+ کے طور پر V^{IV} کو VO^{2+} کے طور پر اور Ti^{IV} کو TiO^{2+} کے طور پر اسٹیبلائز کرتے ہیں۔ ان اونچی تکسیدی حالتوں کو اسٹیبلائز کرنے کی آکسیجن کی صلاحیت فلورین سے زیادہ ہے۔

جدول 8.6: 3d دھاتوں کے آکسائڈ

				گروپ						تکسیدی عدد
12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	
								Mn_2O_7		+ 7
								CrO_3		+ 6
								V_2O_5		+ 5
					MnO_2	CrO_2	V_2O_4	TiO_2		+ 4
			Fe_2O_3	Mn_2O_3	Cr_2O_3	V_2O_3	Ti_4O_3	Sc_2O_3		+ 3
							Co_3O_4*	Fe_3O_4*	Mn_3O_4*	
ZnO	CuO	NiO	CoO	FeO	MnO	(CrO)	VO	TiO		+ 2
								Cu_2O		+ 1

mixed oxides *

اس طرح اعلیٰ Mn فلورائڈ MnF_4 ہے جبکہ اعلیٰ آکسائڈ Mn_2O_7 ہے۔ دھاتوں کے ساتھ کثیر بند بنانے کی آکسیجن کی صلاحیت اس کی برتری (superiority) کی تشریح کرتی ہے۔ شریک گرفت آکسائڈ Mn_2O_7 میں ہر ایک Mn بشمول Mn-O-Mn برج ٹیٹرا ہیڈرل اعتبار سے O سے گھرا رہتا ہے۔

V^V، Cr^{VI}، Mn^V، Mn^{VI} اور Mn^{VII} کے لیے ٹیرا ہیڈرل $[MO_4]^{n-}$ آین معلوم ہیں۔

مثال 8.5 سلسلہ $VO_2^+ < Cr_2O_7^{2-} < MnO_4^-$ میں بڑھتی ہوئی تکسیدی پاور کی وجہ کیا ہو سکتی ہے۔

حل یہ اس چھوٹی اسپیشیز کے بڑھتے ہوئے استحکام کی وجہ سے ہے جس میں ان کی تحویل ہوتی ہے۔

متن پر مبنی سوالات

8.5 عبوری عناصر کے پہلے سلسلہ میں آیونائزیشن اینتھالپی (پہلی اور دوسری) کے بے ترتیب تغیر کی کیا وجہ بیان کر سکتے ہیں؟

8.3.8 کیمیائی تعاملیت اور $E^\ominus$ قدریں (Chemical Reactivity and $E^\ominus$ Values)

عبوری دھاتوں کی کیمیائی تعاملیت میں کافی فرق پایا جاتا ہے۔ ان میں سے بہت سی دھاتیں تو کافی مثبت ہوتی ہیں اور معدنیاتی تیزابوں میں حل ہو جاتی ہیں حالانکہ چند دھاتیں 'نوبل' ہیں یعنی سادہ تیزابوں کا ان پر کوئی اثر نہیں ہوتا۔

پہلے سلسلہ کی دھاتیں (کاپر اس سے مستثنیٰ ہے) نسبتاً زیادہ تعامل پذیر ہیں اور MH^+ کے ذریعہ تکسیدی ہو جاتی ہیں، حالانکہ جس شرح سے یہ دھاتیں ہائڈروجن آین $[H^+]$ جیسے تکسیدی ایجنٹ سے تعامل کرتی ہیں وہ بعض اوقات کم ہوتی ہے۔ مثال کے طور پر ٹائٹینم اور وینیڈیم عملی اعتبار سے کمرہ کے درجۂ حرارت پر غیر تکسیدی تیزابوں کے تئیں انفعالی (Passive) ہوتی ہیں۔ M^{2+}/M کے لیے $E^\ominus$ کی قدریں (جدول 8.2) پورے سلسلہ میں دو گرفتی کیٹ آین تشکیل دینے کے لیے گھٹتے ہوئے رجحان کو ظاہر کرتی ہیں۔ کم منفی $E^\ominus$ کی طرف یہ عمومی رجحان پہلی اور دوسری آیونائزیشن اینتھالپی کے حامل جمع میں اضافے سے متعلق ہے۔ یہ نوٹ کرنا دلچسپ ہوگا کہ Mn کیلیے Nc اور Zn کی لیے $E^\ominus$ قدریں عمومی رجحان سے متوقع قدروں کے مقابلے زیادہ منفی ہیں۔ جبکہ Mn میں نصف بھرے ہوئے d ذیلی شیل (d^5) اور Zn میں مکمل بھرے ہوئے d ذیلی شیل (d^{10}) کے استحکام ان کی E قدروں سے وابستہ ہیں: نکل کے لیے، $E^\ominus$ قدر ہائڈریشن کی بہت زیادہ اینتھالپی سے متعلق ہے۔

ریڈاکس جفتہ M^{3+}/M^{2+} کے لیے $E^\ominus$ قدروں (جدول 8.2) پر نظر ڈالنے سے معلوم ہوتا ہے کہ Mn^{3+} اور CO^{3-} آین آبی محلولوں میں مضبوط ترین تکسیدی ایجنٹ ہیں۔ Ti^{2+} اور Cr^{2+} مضبوط تحویلی ایجنٹ ہیں اور ڈائی لیوٹ ایسڈ سے ہائڈروجن خارج کریں گے۔ مثلاً $2\ Cr^{2+}(aq) + 2\ H^+(aq) \rightarrow 2\ Cr^{3+}(aq) + H_2(g)$

مثال 8.6 پہلی قطار کی عبوری دھاتوں کے لیے $E^\ominus$ قدریں مندرجہ ذیل ہیں۔

$E^\ominus$	V	Cr	Mn	Fe	Co	Nil	Cu
(M^{2+}/M)	-1.18	-0.91	-1.18	-0.44	-02.8	-0.25	+0.34

مذکورہ بالا قدروں میں بے قاعدگی کی تشریح کیجیے۔

حل $E^\ominus(M^{2+}/M)$ قدریں باقاعدہ نہیں ہیں ان کی تشریح آیونائزیشن اینتھالپی $\Delta_i H_1 + \Delta_i H_2$ کے بے قاعدہ

تغیر کی بنیاد پر کی جاسکتی ہے نیز تصعید کی اینتھالپی کی بنیاد پر بھی جو کہ مینگنیز اور وینیڈیم کے لیے نسبتاً بہت کم ہیں۔

مثال 8.7

Mn^{3+}/Mn^{2+} جفتہ کے لیے $E^\ominus$ قدر Cr^{3+}/Cr^{2+} یا Fe^{3+}/Fe^{2+} کے مقابلے بہت زیادہ مثبت کیوں ہے؟ تشریح کیجیے۔

حل

Mn کی بہت زیادہ تیسری آیونائزیشن توانائی (جہاں مطلوبہ تبدیلی d^5 سے d^1 ہے) خاص طور سے اس کے لیے زوردار ہے۔ اس سے Mn کی 3+ حالت کی معمولی اہمیت کی بھی تشریح ہوتی ہے۔

متن پر مبنی سوالات

8.6 دھاتوں کی سب سے زیادہ تکسیدی حالت صرف اس کے آکسائڈ یا فلورائڈ میں ہی نظر آتی ہے کیوں؟

8.7 Cr^{2+} یا Fe^{2+} میں سے کون زیادہ مضبوط تحویلی ایجنٹ ہے اور کیوں؟

8.3.9 مقناطیسی خصوصیات (Magnetic Properties)

جب اشیا پر مقناطیسی میدان کا اطلاق کیا جاتا ہے تو خاص طور سے دو قسم کے مقناطیسی طرز عمل کا مشاہدہ کیا جاتا ہے: ڈائی مقناطیسیت اور پیرا مقناطیسیت (اکائی 1)۔ ڈائی مقناطیسی اشیا لگائے گئے میدان کے ذریعہ رفع ہوتے ہیں جبکہ پیرا مقناطیسی اشیا ایسے میدان کی طرف کشش رکھتی ہیں۔ جو اشیا بہت زیادہ کشش رکھتی ہیں۔ جو اشیا بہت زیادہ کشش رکھتی ہیں وہ فیرو مقناطیسی (ferromagnetic) کہلاتی ہیں۔ درحقیقت فیرو مقناطیسیت پیرا مقناطیسیت کی انتہائی شکل ہے۔ متعدد عبوری دھاتی آین پیرا مقناطیسی ہیں۔

پیرا مقناطیسیت بغیر جوڑے کے الیکٹرانوں کی موجودگی کی وجہ سے پیدا ہوتی ہے۔ اس قسم کے ہر ایک الیکٹران کا ایک مقناطیسی گردشہ (magnetic moment) ہوتا ہے جو کہ اس کے اسپن زاویائی معیار حرکت اور ارٹبل زاویائی معیاری حرکت سے وابستہ ہوتا ہے۔ عبوری دھاتوں کے پہلے سلسلہ کے مرکبات کے لیے ارٹبل زاویائی معیار حرکت کا تعاون مؤثر طور پر زائل ہوجاتا ہے اور اس لیے اس کی کوئی اہمیت نہیں رہ جاتی۔ ان کے لیے مقناطیسی گردشہ بغیر جوڑے کے الیکٹرانوں کی تعداد سے متعین ہوتا ہے اور اس کی تحسیب spin-only فارمولہ کا استعمال کرکے کی جاتی ہے۔ $\mu = \sqrt{n(n+2)}$

جہاں n بغیر جوڑے کے الیکٹرانوں کی تعداد ہے اور U بوہر میگنیٹن (BM) اکائیوں میں مقناطیسی گردشہ ہے۔ ایک واحد بغیر جوڑے کے الیکٹران کا مقناطیسی گردشہ 1.73 بوہر میگنیٹن (BM) ہوتا ہے۔

بغیر جوڑے کے الیکٹرانوں کی تعداد میں اضافہ ہونے پر مقناطیسی گردشہ میں اضافہ ہوتا ہے۔ اس طرح مشاہدہ کیے گئے مقناطیسی گردشہ سے ایٹم، سالمہ یا آین میں موجود بغیر جوڑے کے الیکٹرانوں کی تعداد کے بارے میں اشارہ ملتا ہے۔ پہلی قطار کے عبوری عناصر کے لیے 'spin only' فارمولہ کی مدد سے کی گئی مقناطیسی گردشہ کی تحسیب اور

مثال 8.8

آبی محلول میں دو گرفتی آین کا مقناطیسی گردشہ معلوم کیجیے اگر اس کا ایٹمی عدد 25 ہے۔

حل

آبی محلول میں ایٹمی عدد 25 والے دو گرفتی آین کا تشکل d^5 ہوگا (5 بغیر جوڑے کے الیکٹران) مقناطیسی گردشہ μ مندرجہ ذیل ہے۔

$$\mu = \sqrt{5(5+2)} = 5.92\,BM$$

تجرباتی طور پر اخذ کی گئی قدروں کو جدول 8.7 میں دیا گیا ہے۔ تجرباتی اعداد و شمار خاص طور سے محلول میں یا ٹھوس حالت میں ہائڈرٹیڈ آینوں کے لیے ہیں۔

جدول **8.7**: تحسیب شدہ اور مشاہدہ کی گئی مقناطیسی گردشہ کی قدریں **(Bm)**

آئن	تشکل	بغیر جوڑے کے الیکٹران	مقناطیسی مومینٹ	
			تحسیب شدہ	مشاہدہ کی گئی
Sc^{3+}	$3d^0$	0	0	0
Ti^{3+}	$3d^1$	1	1.73	1.75
Tl^{2+}	$3d^2$	2	2.84	2.76
V^{2+}	$3d^3$	3	3.87	3.86
Cr^{2+}	$3d^4$	4	4.90	4.80
Mn^{2+}	$3d^5$	5	5.92	5.96
Fe^{2+}	$3d^6$	4	4.90	5.3 – 5.5
Co^{2+}	$3d^7$	3	3.87	4.4 – 5.2
Ni^{2+}	$3d^8$	2	2.84	2.9 – 3, 4
Cu^{2+}	$3d^9$	1	1.73	1.8 – 2.2
Zn^{2+}	$3d^{10}$	0	0	

متن پر مبنی سوالات

8.8 آئن $M^{2+}_{(aq)}$ (Z = 27) کا 'spin-only' مقناطیسی گردشہ معلوم کیجیے۔

8.3.10 رنگین آینوں کی تشکیل (Formation of Coloured Ions)

شکل **8.5** : آبی محلولوں میں پہلی قطار کے عبوری دھاتی آینوں کے رنگ۔ بائیں سے دائیں طرف
V^{4+},V^{3+},Mn^{2+},Fe^{3+},Co^{2+},Ni^{2+} Cu^{2+}

جب d ارٹبل کی کم توانائی سے ایک الیکٹران زیادہ توانائی کے d ارٹبل کی طرف مشتعل ہوتا ہے، تو اشتعال کی توانائی جذب ہونے والی روشنی کی سرعت کے نظیری ہوتی ہے۔(اکائی 9) یہ سرعت عام طور سے مرئی خطہ میں ہوتی ہے مشاہدہ کیا گیا رنگ جذب ہونے والی روشنی کے complementary رنگ کے مطابق ہوتا ہے۔ جذب ہونے والی روشنی کی سرعت کا تعین ligand کی نوعیت کے ذریعہ کیا جاتا ہے۔ آبی محلولوں میں، جہاں پانی کے سالمات ligand ہیں، آینوں کے مشاہدہ کیے گیے رنگ جدول 8.8 میں دیے گئے ہیں۔ d بلاک عناصر کے چند رنگین محلول شکل 8.5 میں دکھائے گئے ہیں۔

جدول 8.8 جدول 8.8: پہلی قطار کے کچھ عبوری دھاتی آینوں کے رنگ

کالفیگوریشن	مثال	رنگ
$3d^0$	Sc^{3+}	بے رنگ
$3d^0$	Ti^{4+}	بے رنگ
$3d^1$	Ti^{3+}	پرپل
$3d^1$	V^{4+}	نیلا
$3d^2$	V^{4+}	ہرا
$3d^3$	V^{2+}	بیگنی
$3d^3$	Cr^{3+}	بیگنی
$3d^4$	Mn^{3+}	بیگنی
$3d^4$	Cr^{2+}	نیلا
$3d^5$	Mn^{2+}	گلابی
$3d^5$	Fe^{3+}	پیلا
$3d^6$	Fe^{2+}	ہرا
$3d^6 3d^7$	$Co^{3+} Co^{2+}$	نیلا گلابی
$3d^8$	Ni^{2+}	ہرا
$3d^9$	Cu^{2+}	نیلا
$3d^{10}$	Zn^{2+}	بے رنگ

8.3.11 کمپلیکس مرکبات کی تشکیل (Formation of Complex Compounds)

کمپلیکس مرحکبات وہ ہوتے ہیں جن میں دھاتیت آین این آینوں یا تعدیلی سالمات کی کسی تعداد سے بندش کرکے نمایاں خصوصیات والی کمپلیکس اسپشیز بناتے ہیں۔ چند مثالیں ہیں : $[Fe(CN)_6]^{3-}$، $[Fe(CN)_6]^{4-}$، $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ اور $[PtCl_4]^{2-}$ ۔ (کمپلیکس مرکبات کی کیمسٹری پر تفصیل اکائی 9 میں موجود ہے)۔عبوری دھاتیں بڑی تعداد میں کمپلیکس مرکبات تشکیل دیتی ہیں۔ اس کی وجہ یہ ہے کہ دھاتی آینوں کا سائز نسبتاً چھوٹا ہوتاہے،ان کے آینی چارج بہت زیادہ ہوتے ہیں اور بانڈ کی تشکیل کے لیے d ارٹبل دستیاب رہتے ہیں۔

8.3.12 وسیطی خصوصیات (Catalytic Properties)

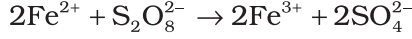
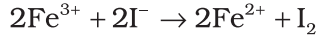
عبوری دھاتیں اوران کے مرکبات وسیطی عمل کے لیے جانے جاتے ہیں۔ یہ عمل ان کی اس صلاحیت سے منسوب ہے جس کے ذریعہ یہ کثیر تکسیدی حالتوں کو حاصل کرتے ہیں اور کمپلیکس بناتے ہیں۔ وینیڈیم (V) آکسائڈ (کانٹیکٹ پر اس میں)، لوہے کا باریک پاؤڈر (ہیبر پراسس میں) اور نکل (وسیطی ہائڈروجینشن میں) اس کی کچھ مثالیں ہیں۔ ٹھوس سطح پر وسیط متعامل کے سالمات اور وسیط کی سطح کے ایٹموں کے درمیان بانڈ کی تشکیل میں ملوث ہوتے ہیں (پہلی قطار کی عبوری دھاتیں بندش کے لیے 3d اور 4s الیکٹرانوں کا استعمال کرتی ہیں) یہ وسیط کی سطح پر متعاملوں کے ارتکاز میں اضافہ کر اثر رکھتا ہے اور تعامل کر رہے سالمات میں بانڈ کی کمزور کا بھی ایکٹیویشن توانائی کم ہورہی ہے) مزید یہ بھی کہ کیونکہ عبوری دھاتی آین اپنی تکسیدی حالتوں کو تبدیل کر سکتے ہیں اور وہ زیادہ مؤثر وسیط بن جاتے ہیں۔ مثال کے طور پر آئرن (III) آیوڈائڈ اور سلفائڈ آینوں کے درمیان تعامل کو کیٹلائز کرتا ہے۔

$$2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$$

اس وسیطی عمل کی تشریح مندرجہ ذیل طریقے سے کی جاسکتی ہے۔

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$$

$$2Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

8.3.13 انٹرا سٹیشیل مرکبات کی تشکیل (Formation of Interstitial Compounds)

انٹرا سٹیشیل مرکبات وہ مرکبات ہیں جو اس وقت بنتے ہیں جب H، C یا N جیسے چھوٹے ایٹم دھاتوں کی کیرسٹل لیٹس کے اندر پھنس جاتے ہیں۔ یہ عموماً غیر تناسب پیمائی ہوتے ہیں اور نہ تو آینی ہوتے ہیں اور نہ ہی شریک گرفت۔ مثال کے طور پر TiC، Mn_4N، Fe_3H، $VH_{0.56}$ اور $TiH_{1.7}$ وغیرہ۔

دیے گئے فارمولے بلاشک وشبہہ دھات کی کسی بھی عام تکسیدی حالت کے نظیری نہیں ہیں۔ ان کی ترکیب کی نوعیت کی وجہ سے یہ مرکبات انٹرا سٹیشیل مرکبات (Interstitial compoounds) کہلاتے ہیں۔ ان مرکبات کی اہم طبیعی اور کیمیائی خصوصیات ذیل میں مذکور ہیں۔

(i) ان کے نقطہ گداخت بہت اونچے ہوتے ہیں، خالص دھاتوں سے بھی کہیں زیادہ

(ii) یہ بہت سخت ہوتے ہیں، کچھ بورائڈ (borides) سختی کے معاملے میں ہیرے کے کافی نزدیک ہیں۔

(iii) یہ دھاتی ایصالیت برقرار رکھتے ہیں۔

(iv) یہ کیمیائی اعتبار سے غیر عامل (Inert) ہوتے ہیں۔

8.3.14 بھرت کی تشکیل (Alloy Formation)

بھرت ایک دھاتی آمیزہ ہے جسے اجزا کی آمیزش سے بنایا جاتا ہے۔ بھرت ایسے متجانس ٹھوس محلول ہوسکتے ہیں جن میں ایک دھات کے ایٹم دوسری دھات کے ایٹوں کے ساتھ بے ترتیبی سے منتشر رہتے ہیں۔ اس قسم کی بھرت ایسے ایٹوں سے تشکیل پاتی ہیں جن کا دھاتی نصف قطر ایک دوسرے کے تقریباً 15% کے اندر ہو۔ یکساں نصف قطر اور عبوری دھاتوں کی دیگر خصوصیات کی وجہ سے، ان دھاتوں سے بھرتیں آسانی سے بن جاتی ہیں۔ اس طرح بننے والی بھرتیں سخت ہوتی ہیں اور ان کے نقطہ گداخت اونچے ہوتے ہیں۔ ان میں فیرس بھرتیں سب سے زیادہ مشہور ہیں: کرومیم، وینڈیم، ٹنگسٹن مالیڈنیم اور مینگنیز کا استعمال اسٹیل اور اسٹین لیس اسٹیل کی متعدد اقسام تیار کرنے کے لیے کیا جاتا ہے۔ عبوری دھاتوں کے ساتھ غیر عبوری دھاتوں کی بھرتیں جیسے (پیتل کاپر، زنک) اور کانسہ (کاپر۔ٹن) بھی صنعتی اعتبار سے کافی اہم ہیں۔

مثال 8.9 تکسیدی حالت کی غیر متناسبیت (disproportionation) سے کیا مراد ہے؟ ایک مثال دیجیے۔

حل جب کوئی مخصوص تکسیدی حالت دیگر تکسیدی حالتوں کی نسبت میں کم مستحکم ہوجاتی ہے، ایک کم، ایک زیادہ، تو کہا جاتا ہے کہ غیر متناسب ہے۔ مثال کے طور پر مینگنیز (VI) تیزابی محلول میں مینگنیز (VII) اور مینگنیز (IV) کی نسبت میں غیر مستحکم ہوجاتا ہے۔

$$3Mn^{VI}O_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2Mn^{VII}O_4^- + Mn^{IV}O_2 + 2H_2O$$

متن پر مبنی سوالات

8.9 Cu^+ آین آبی محلولوں میں مستحکم کیوں نہیں ہے؟ تشریح کیجیے۔

8.4 عبوری دھاتوں کے کچھ اہم مرکبات (Some Important Compounds of Transition Elements)

8.4.1 دھاتوں کے آکسائڈ اور آکسو اینآین (Oxides and Oxoanions of Metals)

یہ آکسائڈ عام طور سے بہت زیادہ درجۂ حرارت پر دھاتوں کے آکسیجن سے تعامل کے نتیجے میں بنتے ہیں۔ اسکینڈیم کو چھوڑ کر باقی سبھی دھاتیں Mo آکسائڈ بناتی ہیں۔ جو کہ آینی ہوتے ہیں۔ آکسائڈوں میں سب سے بڑا تکسیدی عدد گروپ نمبر کے ساتھ منطبق ہوتا ہے اور یہ Sc_2O_3 سے لے کر $M_{n2}O_7$ تک پایا جاتا ہے۔ گروپ 7 کے بعد $F_{e2}O_3$ سے اوپر آئرن کا کوئی بھی آکسائڈ معلوم نہیں ہے۔ آکسائڈوں کے علاوہ آکسوکیٹ آین V^V کو VO_2^+ کی شکل میں، V^{IV} کو کی شکل میں اور Ti^{IV} کو TiO^{2+} کی شکل میں اسٹیبلائز کرتے ہیں۔

جیسے جیسے دھات کے تکسیدی عدد میں اضافہ ہوتا ہے آینی خصوصیت کم ہوتی جاتی ہے۔ Mn کے معاملے $M_{n2}O_{-7}$ ایک شریک گرفت سبز تیل ہے۔ یہاں تک کہ C_2O_3 اور V_2O_5 کے نقطہ گداخت کم ہوتے ہیں۔ ان اونچے آکسائڈوں میں تیزابی خصوصیت غالب رہتی ہے۔

اس طرح Mn_2O_7 سے HM_nO_4 حاصل ہوتا ہے اور CrO_3 سے اور H_2CrO_4 اور $H_2Cr_2O_7$ حاصل ہوتا ہے۔ V_2O_5 حالانکہ ایمفوٹیرک ہے اور یہ VO_4^{3-} نیز V_2O_5 نمک تشکیل دیتا ہے۔ وینڈیم میں ایک باقاعدہ تبدیلی ہے اساسی V_2O_3 سے لے کر کم اساسی V_2O_4 تک اور ایمفوٹیرک V_2O_5 تک۔ V_2O_5 القلی اور تیزاب دونوں تعامل کرتا ہے اور بالترتیب VO_4^{3-} اور VO_4^+ حاصل ہوتے ہیں۔ مشہور CrO اساسی ہے لیکن Cr_2O_3 ایمفوٹیرک ہے۔

پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ $K_2Cr_2O_7$ (Potassium Dichromate $K_2Cr_2O_7$)

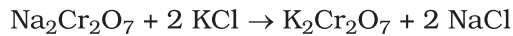
پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ ایک بہت اہم کیمکل ہے جو کہ چمڑے کی صنعت میں کافی اہمیت کا حامل ہے اور متعدد ایزو (azo) مرکبات بنانے کے لیے تکسید کار کے طور پر بھی اہم ہے۔ ڈائی کرومیٹ عام طور سے کرومیٹ سے بنائے جاتے ہیں جو کہ کرومائٹ کچ دھات ($FeCr_2O_4$) اور سوڈیم یا پوٹاشیم کاربونیٹ کے گداخت (ہوا کی موجودگی میں) سے تیار کیا جاتا ہے۔ سوڈیم کاربونیٹ کے ساتھ تعامل مندرجہ ذیل ہے:

$$4\ FeCr_2O_4 + 8\ Na_2CO_3 + 7\ O_2 \rightarrow 8\ Na_2CrO_4 + 2\ Fe_2O_3 + 8\ CO_2$$

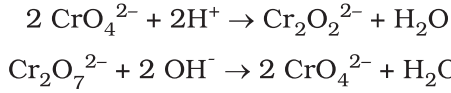
سوڈیم کرومیٹ کے زرد محلول کو چھان کر اسے سلفیورک ایسڈ سے تیزابی بنایا جاتا ہے۔ حاصل ہونے والے محلول سے سوڈیم ڈائی کرومیٹ $Na_2Cr_2O_7.\ 2H_2O$ کا کرسٹلائزیشن کیا گیا ہے۔

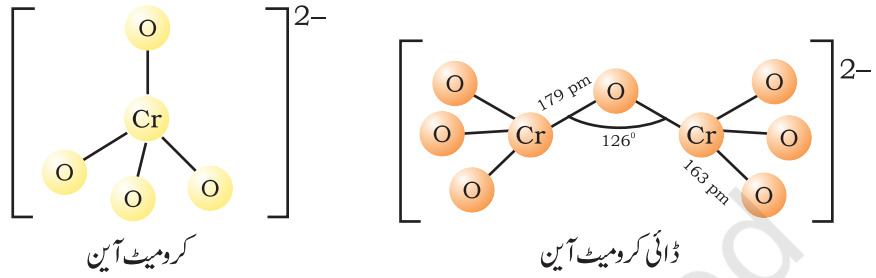
$$2Na_2CrO_4 + 2\ H+ \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + 2\ Na^+ + H_2O$$

پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کے مقابلے میں سوڈیم کرومیٹ زیادہ حل پذیر ہے۔ سوڈیم ڈائی کرومیٹ کے محلول کا پوٹاشیم کلورائڈ کے ساتھ تعامل کرا کر پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ تیار کیا جاتا ہے۔

$$Na_2Cr_2O_7 + 2\ KCl \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2\ NaCl$$

پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کے نارنجی کرسٹل حاصل ہوجاتے ہیں۔ کرومیٹ اور ڈائی کرومیٹ آبی محلول میں ایک دوسرے میں تبدیل ہوجاتے ہیں جس کا انحصار محلول کی pH پر منحصر ہوتا ہے۔ کرومیم کی تکسیدی حالت کرومیٹ اور ڈائی کرومیٹ دونوں میں یکساں ہوتی ہے۔

$$2\,CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_2^{2-} + H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2\,OH^- \rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + H_2O$$

کرومیٹ آین، CrO_4^{2-} اور ڈائی کرومیٹ آین $Cr_2O_7^{2-}$ کی ساختیں ذیل میں دی گئی ہیں۔ کرومیٹ آین ٹیٹرا ہیڈرل ہوتا ہے جبکہ ڈائی کرومیٹ آین دوٹیٹرا ہیڈرن پر مشتمل ہوتا ہے جو 126° کا Cr–O–Cr بانڈ زاویہ بناتے ہوئے ایک کونے پر ساجھا کیے ہوتے ہیں۔

کرومیٹ آین   ڈائی کرومیٹ آین

سوڈیم اور پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ مضبوط تکسیدی ایجنٹ ہوتے ہیں۔ سوڈیم نمک پانی میں بہت زیادہ حل پذیر ہے اور نامیاتی کیمیا میں تکسیدی ایجنٹ کے طور پر بڑے پیمانے پر استعمال کیا جاتا ہے۔ پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کا استعمال حجمی تحلیل میں ابتدائی معیار کے طور پر کیا جاتا ہے۔ تیزابی محلول میں اس کے تکسیدی عمل کو مندرجہ ذیل طریقے سے ظاہر کیا جاتا ہے۔

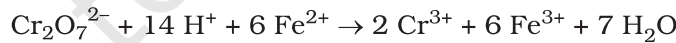
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (E^\ominus = 1.33V)$$

اس طرح تیزابی پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ آیوڈائڈ کی آیوڈین میں سلفائڈ کی سلفر میں، ٹن (III) کی ٹن (IV) میں اور آئرن (II) نمکوں کی آئرن (III) میں تکسید کردیتا ہے۔ نصف تعامل ذیل میں ملاحظہ کیجئے۔

$$3\,Sn^{2+} \rightarrow 3Sn^{4+} + 6\,e^- \qquad 6\,I^- \rightarrow 3I_2 + 6\,e^-$$

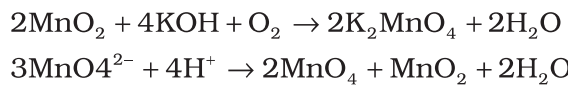
$$6\,Fe^{2+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 6\,e^- \qquad 3\,H_2S \rightarrow 6H^+ + 3S + 6e^-$$

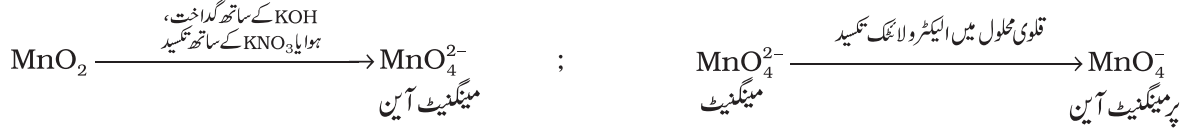
مکمل آینی مساوات کو پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کے لیے نصف تعامل کو تحویلی ایجنٹ کے لیے نصف تعامل میں جمع کرکے حاصل کیا جاسکتا ہے۔ مثلاً

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O$$

پوٹاشیم پر مینگنیٹ (Potassium permanganate $KMnO_4$)

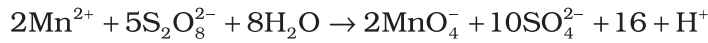
پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کو MnO_2 کی قلوی دھاتی ہائڈروکسائڈ اور KNO_3 جیسے تکسیدی ایجنٹ کے ساتھ گداخت کرکے بنایا جاتا ہے۔ اس طریقے سے گہرا ہرا K_2MnO_4 حاصل ہوتا ہے جو تعدیلی یا تیزابی محلول میں disproportionate ہوجاتا ہے اور پرمیگنیٹ حاصل ہوجاتا ہے۔

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

$$3MnO4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4 + MnO_2 + 2H_2O$$

اسے تجارتی پیمانے پر حاصل کرنے کے لیے پہلے MnO_2 کی قلوی تکسیدی گداخت کی جاتی ہے اس کے بعد مینگنیٹ (IV) کی الٹرولائٹک تکسید کی جاتی ہے۔

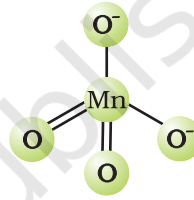
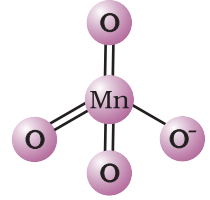
$$MnO_2 \xrightarrow[\text{ہوا یا } KNO_3 \text{ کے ساتھ تکسید}]{KOH \text{ کے ساتھ گداخت،}} \underset{\text{مینگنیٹ آین}}{MnO_4^{2-}} \quad ; \quad \underset{\text{مینگنیٹ}}{MnO_4^{2-}} \xrightarrow{\text{قلوی محلول میں الیکٹرولائٹک تکسید}} \underset{\text{پرمینگنیٹ آین}}{MnO_4^-}$$

پرمینگنیٹ آین MnO_4^- قلوی محلول میں الیکٹرولائٹک تکسید مینگنیٹ آین MnO_4^{2-} ؛ MnO_4^{2-} Kno_3 کے ساتھ گداخت ہوا یا KnO_2 کے ساتھ تکسید

تجربہ گاہ میں، مینگنیز (II) آین نمک پرآکسوڈائی سلفیٹ کے ذریعہ پرمینگنیٹ میں تکسید ہوجاتا ہے۔

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16 + H^+$$

پوٹاشیم پرمینگنیٹ گہرا جامنی (تقریباً سیاہ) کرسٹل بناتا ہے جن کی ساخت $KClO_4$ جیسی ہی ہوتی ہے۔نمک پانی میں بہت زیادہ حل پذیر نہیں ہے (293K پر 100 گرام پانی میں 6.4 گرام) لیکن 513K تک گرم کرنے پر یہ تحلیل ہوجاتا ہے۔

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

یہ دو طبیعی خصوصیات کا حامل ہے جو کہ کافی دلچسپ ہیں۔اس کا گہرا رنگ اور درجۂ حرارت پر منحصر اس کی پیرامقناطیسیت ان کی تشریح سالماتی ارٹبل تھیوری کے ذریعہ کی جاسکتی ہے جو کہ موجودہ نصاب کے دائرہ کار سے باہر ہے۔

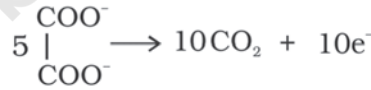
مینگنیٹ اور پیرا مینگنیٹ آین ٹیٹرا ہیڈرل ہوتے ہیں، ہرا مینگنیٹ پیرا مقناطیسی ہوتا ہے جس میں ایک بغیر جوڑے کا الیکٹران ہوتا ہے لیکن پیرامینگنیٹ ڈائی مقناطیسی ہوتا ہے۔
π بندش آکسیجن کے p ارٹبل کی مینگنیز کے d ارٹبل کے ساتھ اوورلینگ کے نتیجے میں ہوتی ہے۔

ٹیٹرا ہیڈرل مینگنیٹ (ہرا) آین

ٹیٹرا ہیڈرل پرمینگنیٹ (عنابی) آین

تیزابی پرمینگنیٹ محلول آگزیلیٹ کی کاربن ڈائی آکسائڈ میں آئرن (II) کی آئرن (III) میں، نائٹرائٹ کی نائٹریٹ میں آیوڈائڈ کی آزاد آیوڈین میں تکسید کردیتا ہے۔تحویل کار کے نصف تعاملات ذیل میں دیے گئے ہیں۔

$$5\begin{array}{c} COO^- \\ | \\ COO^- \end{array} \longrightarrow 10CO_2 + 10e^-$$

$$5Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e^-$$

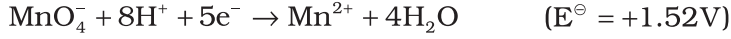
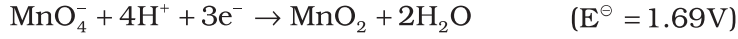
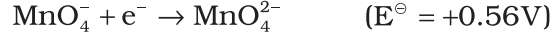
$$5NO_2^- + 5H_2O \rightarrow 5NO_3^- + 10H^+ + 10e^-$$

$$10I^- \rightarrow 5I_2 + 10e^-$$

کل تعامل $KMnO_4$ کے لیے نصف تعامل میں تحویلی ایجنٹ کے لیے نصف تعامل کو جمع کرکے حاصل یا جاسکتا ہے، جہاں بھی ضروری متوازن کیجیے۔

اگر ہم پرمینگنیٹ کی مینگنیٹ، مینگنیز ڈائی آکسائڈ اور مینگنیز (II) نمک میں تحویل کو نصف تعاملات کے ذریعہ ظاہر کریں تو۔

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-} \qquad (E^\ominus = +0.56V)$$

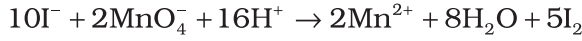
$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad (E^\ominus = 1.69V)$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (E^\ominus = +1.52V)$$

ہم بالکل واضح طور پر دیکھ سکتے ہیں کہ محلول کا ہائڈروجن آین ارتکاز تعامل کو متاثر کرنے میں اہم رول ادا کرتا ہے۔ حالانکہ کئی تعاملات کو ریڈاکس مضمر کو ذہن میں رکھتے ہوئے سمجھا جاسکتا ہے۔ تعامل کی حرکیات بھی ایک اہم فیکٹر ہے۔ $[H^+] = 1$ پر مینگنیٹ کو پانی کی تکسید کرنی چاہئے لیکن عملی طور پر تعامل نہایت سست ہوتا ہے جب تک کہ یا تو مینگنیز (II) آین موجود نہ ہوں یا درجۂ حرارت میں اضافہ نہ کیا جائے۔

$KMnO_4$ کے اہم تکسیدی تعاملات ذیل میں دیے گیے ہیں۔

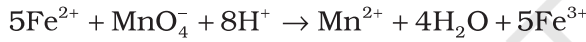
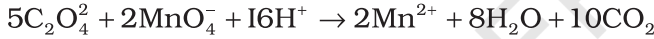
1۔ تیزابی محلولوں میں

(a) پوٹاشیم آیوڈائڈ سے آیوڈین خارج ہوتی ہے:

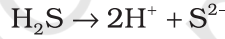
$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5I_2$$

(b) Fe^{2+} آین (ہرا) Fe^{3+} (پیلا) میں تبدیل ہوجاتا ہے۔

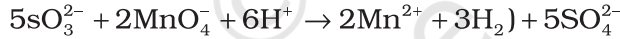
$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$$

(c) 333K پر آکزیلیٹ آین یا آکزیلک ایسڈ کی تکسید ہوتی ہے۔

$$5C_2O_4^2 + 2MnO_4^- + I6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$$

(d) ہائڈروجن سلفائڈ کی تکسید ہوجاتی ہے، سلفر کی ترسیب ہوتی ہے،

$$H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{2-}$$

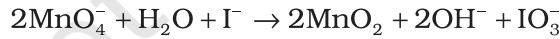
$$5S^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 8H_2O + 5S$$

(e) سلفیورس ایسڈ یا سلفائٹ کی سلفیٹ یا سلفیورک ایسڈ میں تکسید ہوجاتی ہے۔

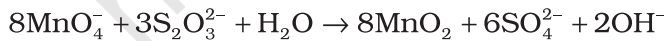
$$5sO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2) + 5SO_4^{2-}$$

(f) نائٹرائٹ کی نائٹریٹ میں تکسید ہوجاتی ہے۔

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

2۔ تعدیلی یا معمولی قلوی محلولوں میں

(a) ایک قابل غور تعامل آیوڈائڈ کی آیوڈیٹ میں تکسید ہے۔

$$2MnO_4^- + H_2O + I^- \rightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + IO_3^-$$

(b) تھایوسلفیٹ کی سلفیٹ میں تکسید تقریباً مقداری ہوتی ہے۔

$$8MnO_4^- + 3S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow 8MnO_2 + 6SO_4^{2-} + 2OH^-$$

(c) مینگنس نمک کی MnO_2 میں تکسید ہوتی ہے، زنک سلفیٹ یا زنک آکسائڈ کی موجودگی تکسید کو کیٹلائز کرتی ہے

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4 + H^+$$

نوٹ: ہائڈروکلورک ایسڈ کی موجودگی میں پرمینگنیٹ ٹائٹریشن اطمینان بخش نہیں ہے کیونکہ ہائڈروکلورک ایسڈ کی کلورین میں تکسید ہوتی ہے۔

استعمال: تجزیاتی کیمسٹری میں اس کے استعمال کے علاوہ، پوٹاشیم پرمینگنیٹ کا استعمال تشکیلی نامیاتی کیمیا میں پسندیدہ تکسید کار کے طور پر کیا جاتا ہے۔ اون، کپاس، ریشم اور دیگر ریشوں کی بلیچنگ کے لیے اور تیلوں کے رنگ اڑانے میں اس کے استعمال اس کی مضبوط تکسیدی پاور پر منحصر ہیں۔

اندرونی عبوری عناصر (f بلاک)

(The Inner Transiton Elements (f-Block)

f بلاک دو سلسلوں یعنی لینتھینا ئڈ (14 عناصر لینتھینم سے شروع ہوکر) اور ایکٹینا ئڈ (چودہ عناصر ایکٹینم سے شروع ہوکر) پر مشتمل ہے۔ کیونکہ لینتھینم، لینتھینا ئڈ سے بہت زیادہ یکسانیت رکھتا ہے اس لیے اسے عموماً لینتھینا ئڈ کی کسی بھی بحث میں شامل کیا جاتا ہے جس کے لیے عام علامت Ln کا استعمال کیا جاتا ہے۔ اسی طرح ایکٹینا ئڈ کی بحث میں سلسلہ کی تشکیل دینے والے چودہ عناصر کے علاوہ ایکٹینیم کی شمولیت رہتی ہے۔ لینتھینا ئڈ، کسی بھی سلسلہ کے عام عبوری عناصر کے ممبران کے مقابلے ایک دوسرے سے کافی یکسانیت رکھتے ہیں۔ ان کی صرف ایک مستحکم تکسیدی حالت ہوتی ہے۔ ان کی کیمیا سائز اور نیوکلیائی چارج میں معمولی تبدیلی کے اثر کی جانچ کرنے کا ایک بہترین موقعہ فراہم کرتی ہے۔ اس کے برعکس ایکٹینا ئڈ کی کیمیا بہت زیادہ پیچیدہ ہے۔ کچھ پیچیدگی تو ان عناصر کی تکسیدی حالتوں کی ایک وسیع رینج کی موجودگی کی وجہ سے ہے اور کچھ ان کی تابکاری کی وجہ سے ان کے مطالعہ میں پیدا ہونے والے مخصوص مسئلوں کی وجہ سے ہے۔ دونوں سلسلوں پر یہاں علیحدہ علیحدہ غور وخوض کیا جائے گا۔

8.5 لینتھینا ئڈ (The Lanthanoids)

لینتھینم اور لینتھینا ئڈ (جن کے لیے عمومی علامت Ln استعمال کی جاتی ہے) کے نام، علامات، ایٹمی اور کچھ آینی حالتوں کے الیکٹرانی تشکل نیز ایٹمی اور آینی نصف قطر جدول 8.9 میں دیے گیے ہیں۔

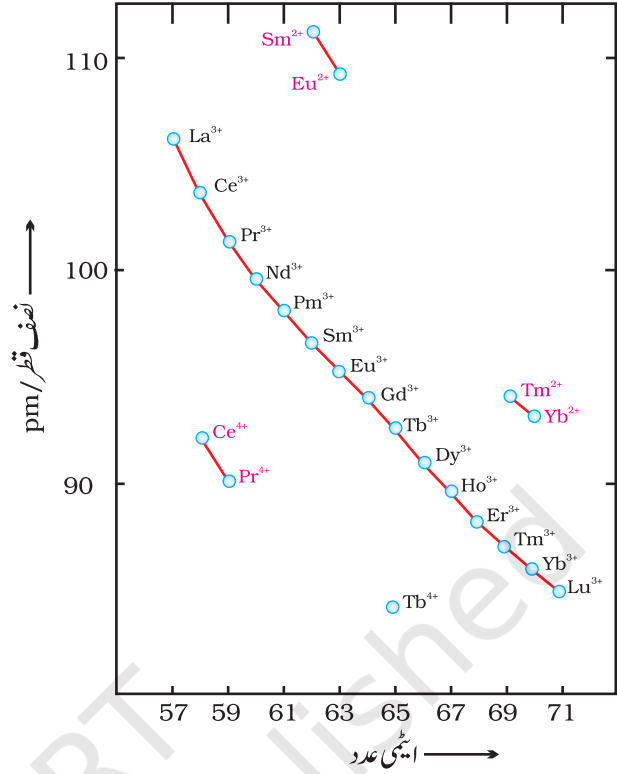
8.5.1 الیکٹرانی تشکل (Electronic Congiguration)

یہ نوٹ کیا جاسکتا ہے کہ ان عناصر کا الیکٹرانی تشکل $6s^2$ مشترک ہے لیکن $4f$ لیول میں الیکٹرانوں کے بھرنے کے طریقے میں تغیر پایا جاتا ہے (جدول 8.9)۔ تاہم سبھی سہ مثبتی آینوں (تمام لینتھینا ئڈ کی سب سے زیادہ مستحکم تکسیدی حالت) کا الیکٹرانی تشکل $4f^n$ قسم کا ہوتا ہے۔ (1 to 14 ایٹمی عدد کی بڑھتی ترتیب میں)

8.5.2 ایٹمی اور آینی سائز (Atomic and Ionic Sizes)

لینتھینم سے لیوٹیٹیم (لینتھینا ئڈ انقباض) تک ایٹمی اور آینی نصف قطر میں کل کمی لینتھینا ئڈ کی کیمیا کی یکتا خصوصیت ہے۔ ایٹمی نصف قطر میں کمی (دھاتوں کی ساختوں سے اخذ شدہ) بہت زیادہ باقاعدہ نہیں ہے جیسا کہ M^{3+} آینوں میں ہے (شکل 8.6)۔ یہ انقباض بلاشبہ اسی طرح ہے جیسا کہ عام عبوری سلسلہ میں دیکھا جاتا ہے اور

یکساں وجہ کا موجب ہے، یعنی ایک ہی سب شیل میں ایک الیکٹران کے ذریعہ دوسرے الیکٹران کی نا معقول شیلڈنگ۔ تاہم سلسلہ میں نیوکلیائی چارج میں اضافہ کے ساتھ 4f الیکٹران کی دوسرے الیکٹران کے ذریعہ شیلڈنگ d الیکٹران کی دوسرے الیکٹران کے ذریعہ شیلڈنگ کے مقابلے کم ہوتی ہے۔ ایٹمی عدد میں اضافہ کے ساتھ سائز میں باقاعدہ کمی آتی ہے۔

لینتھیانائڈ سلسلہ کے انقباض کا مجموعی اثر لینتھینائڈ انقباض (lanthanoid contraction) کہلاتا ہے۔ اس کی وجہ سے تیسرے عبوری سلسلہ کے ممبران کے نصف قطر دوسرے سلسلہ کے نظیری ممبران سے کافی یکسانیت رکھتے ہیں۔ Zr (160 pm) اور Hf (159 pm) کے تقریباً یکساں نصف قطر لینتھینائڈ کے انقباض کا نتیجہ ہیں۔ جس کی وجہ سے یہ قدرتی ماحول میں ایک ساتھ پائے جاتے ہیں اور انہیں علیحدہ کرنے میں دقت پیش آتی ہے۔

شکل 8.6: لینتھنائڈوں کے آینی نصف قطر کے رجحانات

8.5.3 تکسیدی حالتیں (Oxidation States)

لینتھینائڈ میں La (II) اور Ln (III) مرکبات predominant اسپیشیز ہیں۔ تاہم کبھی کبھی محلول میں یا ٹھوس مرکبات میں 2+ اور 4+ آین بھی حاصل ہوتے ہیں۔ یہ بے قاعدگی (جیسا کہ آیونائزیشن اینتھالپی میں ہے) خالی، نصف بھرے ہوئے یا بھرتے ہوئے f ذیلی شیل کے اضافی استحکام کی وجہ سے ہے۔ اس طرح Ce^{IV} کی تشکیل میں اس کا نوبل گیس تشکل معاون ہے، لیکن یہ ایک مضبوط تکسید کار ہے۔ Ce^{4+}/Ce^{3+} کے لیے $E^{\ominus}$ قدر +1.74V ہے جس سے یہ تجویز ہوتا ہے کہ یہ پانی کی تکسید کرسکتا ہے۔ تاہم تعامل کی شرح بہت سست ہے اور اسی لیے Ce(IV) ایک اچھا تجزیاتی ریجنٹ ہے۔ Pr، Nd، Tb اور Dy بھی 4+ حالت کو ظاہر کرتے ہیں لیکن صرف آکسائڈوں، MO_2 میں۔ Eu^{2-} دو s الیکٹرانوں کے کھو جانے کے سبب بنتا ہے اور اس کا f^7 تشکل اس آین کی تشکیل کے لیے ذمہ دار ہے۔ تاہم Eu^{2-} ایک مضبوط تحویلی ایجنٹ ہے۔ اسی طرح Yb^{2+} جس کا تشکل f^{14} ہے ایک تحویل کار ہے۔ Tb^{IV} میں نصف بھرے ہوئے f آرٹبل ہیں اور یہ ایک تکسید کار ہے۔ سیمیریم کا طرزِعمل یوروپیم کے طرزِعمل سے بہت زیادہ میل کھاتا ہے جو کہ 2+ اور 3+ تکسیدی کا حالتیں ظاہر کرتا ہے۔

8.5.4. عام خصوصیات (General Characteristics)

سبھی لینتھینائڈ چاندی جیسی سفید دھاتیں ہیں اور ہوا میں بہت جلد میلی ہوجاتی ہیں۔ ایٹمی عدد میں اضافہ کے ساتھ ساتھ سختی میں بھی اضافہ ہوتا ہے، سیمیریم اسٹیل جیسا سخت ہے ان کے درجۂ حرارت کی رینج 1000 سے لیکر 1200K تک ہے لیکن سیمیریم 1623K پر پگھلتا ہے۔ ان کی ایک مخصوص دھاتی ساخت ہوتی ہے اور یہ حرارت نیز بجلی کے

جدول 8.9 لینتھینیم اور لینتھنائڈ کے نصف قطر اور الیکٹرانی تشکل

Radii/pm		Electronic configurations*						
Ln^{3+}	Ln	Ln^{4+}	Ln^{3+}	Ln^{2+}	Ln	Symbol	Name	Atomic Number
106	187		$4f^0$	$5d^1$	$5d^16s^2$	La	Lanthanum	57
103	183	$4f^0$	$4f^1$	$4f^2$	$4f^15d^16s^2$	Ce	Cerium	58
101	182	$4f^1$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^36s^2$	Pr	Praseodymium	59
99	181	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^46s^2$	Nd	Neodymium	60
98	181		$4f^4$	$4f^5$	$4f^56s^2$	Pm	Promethium	61
96	180		$4f^5$	$4f^6$	$4f^66s^2$	Sm	Samarium	62
95	199		$4f^6$	$4f^7$	$4f^76s^2$	Eu	Europium	63
94	180		$4f^7$	$4f^75d^1$	$4f^75d^16s^2$	Gd	Gadolinium	64
92	178	$4f^7$	$4f^8$	$4f^9$	$4f^96s^2$	Tb	Terbium	65
91	177	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{10}6s^2$	Dy	Dysprosium	66
89	176		$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{11}6s^2$	Ho	Holmium	67
88	175		$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{12}6s^2$	Er	Erbium	68
87	174		$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{13}6s^2$	Tm	Thulium	69
86	173		$4f^{13}$	$4f^{14}$	$4f^{14}6s^2$	Yb	Ytterbium	70
–	–	–	$4f^{14}$	$4f^{14}5d^1$	$4f^{14}5d^16s^2$	Lu	Lutetium	71

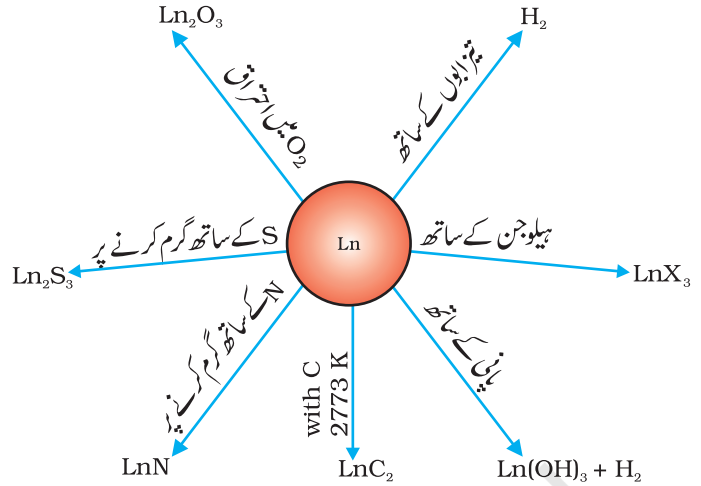
*صرف [Xe] کور کے بیرونی الیکٹرانوں کو دکھایا گیا ھے۔

اچھے موصل ہیں۔ کثافت اور دیگر خصوصیات میں باقاعدہ تبدیلی دیکھی جاتی ہے سوائے Eu اور Yb کے اور کبھی کبھی Sm اور Tm کے لیے۔

کئی سرگرفتہ لینتھینائڈ آین ٹھوس حالت اور آبی محلولوں میں رنگین ہوتے ہیں۔ ان آینوں کا رنگ f الیکٹرانوں کی موجودگی کی وجہ سے ہے۔ نہ تو La^{3+} اور نہ ہی Lu^{3+} آین کسی قسم کے رنگ کو ظاہر کرتا ہے لیکن باقی کرتے ہیں۔ تاہم انجذابی بینڈ تنگ ہیں، غالباً f لیول کے اندر اشتعال اس کی وجہ ہے۔ f^0 قسم (La^{3+} اور Ce^{4+}) اور f^{14} قسم (Yb^{2+} اور Lu^{3+}) کے علاوہ سبھی لینتھینائڈ پیرا مقناطیسی ہیں۔

لینتھینائڈ کی فرسٹ آیونائزیشن اینتھالپی تقریباً 600 $kJmol^{-1}$ ہے۔ سیکنڈ تقریباً 1200 $kJmol^{-1}$ ہے۔ تیسری آیونائزیشن اینتھالپی میں تغیر پر تفصیلی بحث سے یہ ظاہر ہوتا ہے کہ تبادلہ اینتھالپی تامل (جیسا کہ پہلے عبوری سلسلے کے $3d$ ارٹبل میں ہے)، خالی، نصف بھرے ہوئے اور مکمل بھرے ہوئے ارٹبل f لیول میں مخصوص حد

تک استحکام کا سبب ظاہر ہوتا ہے۔ ایسا لینتھنیم گوڈولینیم اور لیوٹیٹیم کی تیسری آیونائزیشن اینتھالپی کی غیر معمولی کم قدر سے ظاہر ہوتا ہے۔

ان کے کیمیائی طرزِ عمل میں، عمومی طور پر، سلسلہ کے ابتدائی ارکان کیلشیم کی طرح بہت زیادہ تعامل پذیر ہیں لیکن، ایٹمی عدد میں اضافے کے ساتھ ساتھ یہ ایلومینیم کی طرح طرزِ عمل ظاہر کرتے ہیں۔ نصف تعامل $Ln^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Ln(s)$ کے لیے $E^\ominus$ کی قدریں -2.2 سے -2.4V کی رینج میں ہیں۔

Eu کو چھوڑ کر، جس کے لیے قدر -2.0V ہے۔ یہ بلاشبہ بہت معمولی تغیر ہے۔ جب دھاتوں کو گیس میں گرم کیا جاتا ہے تو یہ ہائڈروجن کے ساتھ متحد ہو جاتی ہیں۔ جب دھاتوں کو کاربن کے ساتھ گرم کیا جاتا ہے تو کاربائڈ Ln_3C، Ln_3C_3 اور Lnc_3 بنتے ہیں۔ یہ ڈائی لیوٹ تیزابوں سے ہائیڈروجن کو خارج کرتے ہیں اور ہیلوجن کے ساتھ جل کر ہیلائڈ بناتے ہیں۔ یہ M_2O_3 آکسائڈ اور $M(OH)_3$ ہائڈروکسائڈ بناتے ہیں۔ ہائڈروکسائڈ متعین مرکبات ہیں نہ کہ صرف ہائڈریٹڈ آکسائڈ یہ قلوی مٹی دھاتوں کے آکسائڈوں اور ہائڈروکسائڈوں کی طرح اساسی ہیں۔ ان کے عمومی تعاملات شکل 8.7 میں دکھائے گئے ہیں۔

شکل 8.7: لینتھنائڈوں کے کیمیائی تعاملات

لینتھنائڈ کا سب سے عمدہ واحد استعمال پلیٹ اور پائپ بنانے کے لیے اسٹیل بھرت بنانے میں ہوتا ہے۔ ایک جانی پہچانی بھرت جو کہ mischmetall کہلاتی ہے لینتھنائڈ (~95%)، لوہا (~5%) نیز S، Ca، C اور Al کی تھوڑی سی مقدار پر مشتمل ہوتی ہے۔ mischmetall کا بہترین استعمال Mg پر مبنی بھرتوں میں ہوتا ہے جن سے گولیاں، گولے اور لائٹر فلنٹ بنائے جاتے ہیں۔ لینتھینائڈ آمیز آکسائڈوں کا استعمال پیٹرولیم کی کریکنگ میں بطور وسیط کیا جاتا ہے۔ کچھ انفرادی Ln آکسائڈ کا استعمال ٹیلی ویژن اسکرین اور اسی طرح کے فلوریسنگ سطحوں پر فاسفورس (phosphors) کے طور پر کیا جاتا ہے۔

8.6 ایکٹینائڈ (The Actionoids)

ایکٹینائڈ Th سے Lr تک چودہ عناصر پر مشتمل ہیں۔ ان عناصر کے نام، علامات اور کچھ خصوصیات جدول 8.10 میں دی گئی ہیں۔

ایکٹینائڈ تابکار عناصر ہیں اور ابتدائی ممبران کی نصف عمریں نسبتاً طویل ہوتی ہیں، بعد کے ممبران کی نصف عمریں ایک دن سے لے کر 3 منٹ تک (لارینشیم (Z=103)) ہوتی ہیں۔ بعد کے ممبران صرف نینوگرام مقداروں میں ہی تیار کیے جا سکتے ہیں۔ ان حقائق کی وجہ سے ہی ان کا مطالعہ دشوار ہے۔

8.6.1 الیکٹرانی تشکل (Electronic Configuration)

ایسا یقین کیا جاتا ہے کہ سبھی ایکٹینائڈ کا الیکٹرانی تشکل $7s^2$ ہے اور 5f اور 6d ذیلی شیل متغیر طور پر بھرے ہوئے ہیں۔ چودہ الیکٹران $5f$ میں رسمی طور پر شامل ہوتے ہیں، حالانکہ تھوریم (Z=90) میں ایسا نہیں ہوتا لیکن Pa سے آگے کی طرف عنصر 103 پر $5f$ ارٹبل مکمل ہوتے ہیں۔ ایکٹینائڈ کے الیکٹرانی تشکل میں بے قاعدگی، جیسا کہ لینتھینائڈ

جدول 8.10 ایکٹینیم اور ایکٹینائڈ کی کچھ خصوصیات

Radii/pm		Electronic conifigurations*			علامت	نام	ایٹمی عدد
M^{4+}	M^{3+}	M^{4+}	M^{3+}	M			
	111		$5f^0$	$6d^17s^2$	Ac	Actinium	89
99		$5f^0$	$5f^1$	$6d^27s^2$	Th	Thorium	90
96		$5f^1$	$5f^2$	$5f^26d^17s^2$	Pa	Protactinium	91
93	103	$5f^2$	$5f^3$	$5f^36d^17s^2$	U	Uranium	92
92	101	$5f^3$	$5f^4$	$5f^46d^17s^2$	Np	Neptunium	93
90	100	$5f^4$	$5f^5$	$5f^67s^2$	Pu	Plutonium	94
89	99	$5f^5$	$5f^6$	$5f^77s^2$	Am	Americium	95
88	99	$5f^6$	$5f^7$	$5f^76d^17s^2$	Cm	Curium	96
87	98	$5f^7$	$5f^8$	$5f^97s^2$	Bk	Berkelium	97
86	98	$5f^8$	$5f^9$	$5f^{10}7s^2$	Cf	Californium	98
–	–	$5f^9$	$5f^{10}$	$5f^{11}7s^2$	Es	Einstenium	99
–	–	$5f^{10}$	$5f^{11}$	$5f^{12}7s^2$	Fm	Fermium	100
–	–	$5f^{11}$	$5f^{12}$	$5f^{13}7s^2$	Md	Mendelevium	101
–	–	$5f^{12}$	$5f^{13}$	$5f^{14}7s^2$	No	Nobelium	102
–	–	$5f^{13}$	$5f^{14}$	$5f^{14}6d^17s^2$	Lr	Lawrencium	103

میں بھی دیکھا گیا، 5f ارٹبل کے f^0، f^7 اور f^{14} occupancies کے استحکام سے متعلق ہے۔ اس طرح Am اور Cm کا الیکٹرانی تشکل $[Rn]5f^76d^17s^2$ اور ہے۔ حالانکہ 5f ارٹبل اپنے لہر تفاعل کے زاویائی حصہ میں 4f ارٹبل کے مشابہ ہیں۔ یہ اس طرح دفن نہیں ہوتے جیسا کہ 4f ارٹبل میں ہوتا ہے۔ اور اس طرح 5f الیکٹران ایک بڑی حد تک بندش میں حصہ لے سکتے ہیں۔

8.6.2 آینی سائز (Ionic Sizes)

لینتھینائڈ کے عمومی رجحان ایکٹینائڈ میں بھی دیکھے جاسکتے ہیں۔ سلسلہ میں ایٹم یا M^{3+} آینوں کے سائز میں بتدریج اضافہ ہوتا ہے۔ اسے ایکٹینائڈ انقباض کہا جاسکتا ہے۔ (لینتھینائڈ انقباض کی طرح) یہ انقباض حالانکہ سلسلہ میں ایک عنصر سے دوسرے عنصر میں بڑھتا ہے۔ جو کہ 5f الیکٹرانوں کی کمزور شیلڈنگ کا نتیجہ ہے۔

8.6.3 تکسیدی حالتیں (Oxidation States)

تکسیدی حالتوں کی وسیع رینج پائی جاتی ہے جس کی وجہ یہ حقیقت ہے کہ 5f، 6d اور 7s لیول تقابلی توانائی والے ہیں۔ ایکٹینائڈ کی تکسیدی حالتیں جدول 8.11 میں دی گئی ہیں۔

ایکٹینائڈ عمومی +3 تکسیدی حالت کو ظاہر کرتے ہیں۔ سلسلہ کے پہلے نصف کے عناصر اونچی تکسیدی حالتوں کو ظاہر کرتے ہیں۔ مثال کے طور پر زیادہ سے زیادہ تکسیدی حالت +4 (Th میں) سے +5 (Pa میں)، +6 (U میں)

اور Np^{+7} میں تک بڑھتی ہے لیکن اس کے آگے والے عناصر میں یہ گھٹتی ہے (جدول 8.11) لینتھینا ئڈ کی طرح ہی ایکٹینا ئڈ کے مرکبات کی تعداد 4+ تکسیدی حالت کے مقابلے 3+ تکسیدی حالت کے مقابلے زیادہ ہوتی ہے۔ حالانکہ 3+ اور 4+ آین میں ہائڈرولائز ہونے کا رجحان ہوتا ہے۔ ایکٹینا ئڈ میں پہلے اور آخیر کے عناصر کی تکسیدی حالتوں کے اس قدر ناہموار اور مختلف ہونے کی وجہ سے تکسیدی حالتوں کے ضمن میں ان کی کیمیا پر نظر ثانی اطمینان بخش نہیں ہے۔

جدول 8.11 ایکٹینیم اور ایکٹینیا ئڈ کی تکسیدی حالتیں

Lr	No	Md	Fm	Es	Cf	Bk	Cm	Am	Pu	Np	U	Pa	Th	Ac
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		3
						4	4	4	4	4	4	4	4	
								5	5	5	5	5		
								6	6	6	6			
									7	7				

8.6.4 عمومی خصوصیات اور لینتھینا ئڈ کے ساتھ موزانہ (General Characteristics and Comparison with Lanthanoids)

ایکٹینا ئڈ دھاتیں چاندی جیسی سفید نظر آتی ہیں لیکن متعدد ساختیں ظاہر کرتی ہیں۔ ساختی تنوع کا سبب دھاتی نصف قطر میں بے قاعدگی ہے جو کہ لینتھینا ئڈ کے مقابلے بہت زیادہ ہے۔

ایکٹینا ئڈ بہت زیادہ تعامل پذیر دھاتیں ہیں بالخصوص اس وقت جب باریک پاؤڈر کی شکل میں ہوں۔ گرم پانی کے ساتھ تعامل کے نتیجے میں آکسائڈ اور ہائڈرائڈ کا آمیزہ حاصل ہوتا ہے اور غیر دھاتوں کے ساتھ معتدل درجۂ حرارت پر تعامل کرتی ہیں۔ ہائڈروکلورک ایسڈ سبھی دھاتوں کے ساتھ تعامل کرتا ہے لیکن زیادہ تر دھاتیں حفاظتی آکسائڈ کی پرت موجود ہونے کی وجہ سے نائٹرک ایسڈ سے بہت کم متاثر ہوتی ہیں۔ القلی کا ان پر کوئی اثر نہیں ہوتا۔

ایکٹینا ئڈ کی مقناطیسی خصوصیات لینتھینا ئڈ کے مقابلے زیادہ پیچیدہ ہیں۔ حالانکہ ایکٹینا ئڈ کی مقناطیسی میلانیت میں تنوع بغیر جوڑے کے $5f$ الیکٹرانوں کے ساتھ موٹے طور پر لینتھینا ئڈ کے لیے نظیری نتائج کے متوازی ہے، بعد والوں کے لیے قدر زیادہ ہے۔

ایکٹینا ئڈ کے طرز عمل سے یہ ثابت ہوتا ہے کہ ابتدائی ایکٹینا ئڈ کی اینتھالپی، حالانکہ بالکل صحیح صحیح معلوم نہیں ہے، لیکن ابتدائی لینتھینا ئڈ کے مقابلے کم ہے۔ یہ حسب توقع ہے کیونکہ یہ امید کی جاتی ہے کہ جب $5f$ ارٹبل بھرنا شروع ہوتے ہیں تو الیکٹرانوں کی اندرونی کور میں ان کا تداخل کم ہوتا ہے۔ اس لیے $5f$ الیکٹران نظیری لینتھینا ئڈ کے $4f$ الیکٹرانوں کے مقابلے نیوکلیائی چارج کے ذریعہ بہت زیادہ مؤثر طور پر شیلڈ ہوجاتے ہیں۔ کیونکہ بیرونی الیکٹران بہت زیادہ مضبوطی کے ساتھ بندھے نہیں ہوتے لہٰذا ایکٹینا ئڈ میں بندش کے لیے دستیاب رہتے ہیں۔

جیسا کہ اوپر مذکور ہوا لینتھینا ئڈ اور ایکٹینا ئڈ کی مختلف خصوصیات میں موازنہ اس بات کو ظاہر کرتا ہے کہ لینتھینا ئڈ کے مشابہ طرز عمل ایکٹینا ئڈ سلسلہ کے دوسرے نصف تک ثابت نہیں ہوتا۔ تاہم ابتدائی ایکٹینا ئڈ کے مشابہ ہیں جو کہ ایک دوسرے کے ساتھ قریبی یکسانیت کو ظاہر کرتے ہیں اور ان خصوصیات میں بتدریج تنوع کو بھی ظاہر کرتے ہیں۔

جن کا تعلق تکسیدی حالت میں تبدیلی سے نہیں ہے لینتھینا ئڈ اور ایکٹینا ئڈ انقباض کا سائز پر توسیعی اثر ہوتا ہے اور اسی لیے عناصر کی خصوصیات ان کے نظیری ادوار میں فروغ پاتی ہیں۔ لینتھینا ئڈ انقباض بہت زیادہ اہمیت کا حاملہ ہے کیونکہ موجودہ دور میں ایکٹینا ئڈ کے عناصر کی کیمسٹری کا علم بہت کم ہے۔

مثال 8.10

لینتھینا ئڈ سلسلہ کے اس ممبر کا نام بتایئے جو کہ +4 تکسیدی حالت کو ظاہر کرتا ہے۔

حل

سیریم (Z=58)

متن پر مبنی سوالات

8.10 ایکٹینا ئڈ انقباض ایک عنصر سے دوسرے عنصر میں لینتھنا ئڈ کے مقابلے زیادہ ہے۔ کیوں؟

8.7 d اور f بلاک عناصر کے کچھ استعمال (Some Applications of d-and f-Block Elements)

آئرن اور اسٹیل اہم ترین تعمیری مادے ہیں۔ ان کی پیداوار آئرن آکسائڈ سے ان کی تحصیل، ملاوٹوں کی علیحدگی اور کاربن کی آمیزش نیز Cr، Mn اور Ni کی بھرت سازی پر مبنی ہے۔ کچھ مرکبات خاص مقاصد کے لیے تیار کیے جاتے ہیں۔ جیس TiO پگمنٹ انڈسٹری کے لیے اور MnO_2 خشک بیڑی سیلوں میں استعمال کے لیے تیار کیے جاتے ہیں۔ بیٹری انڈسٹری کو Zn اور Ni/cd کی بھی ضرورت ہوتی ہے۔ گروپ 11 کے عناصر آج بھی قیمتی ہیں کیونکہ یہ سکہ دھاتیں کہلاتے ہیں، حالانکہ Ag اور Au ذخیرہ اندوزی کی اشیا تک محدود ہیں اور عصری UK کا پر، سکے کا پر چڑھا ہوا اسٹیل ہے۔ 'سلور' UK سکے Cu/Ni بھرت ہیں۔ کئی دھاتیں اور یا ان کے مرکبات کیمیائی صنعت میں لازمی وسیط کا درجہ رکھتے ہیں۔ سلفیورک ایسڈ کی تیاری میں V_2O_5، SO_2 تکسید کو کیٹلائز کرتا ہے۔ $Al(CH_3)_3$ کے ساتھ $TiCl_4$ زیگر وسیط (Ziegler catalyst) کی بنیاد تشکیل دیتا ہے جو کہ پالی ایتھائلین (پالیتھین) بنانے میں استعمال ہوتا ہے۔ آئرن وسیط کا استعمال N_2/H_2 آمیزوں سے ہیبر پراسس میں امونیا کی تیاری میں کیا جاتا ہے۔ نکل وسیط چربیوں کے ہائڈروجینیشن میں مدد کرتا ہے۔ واکر پراسس (Wacker process) میں اینتھائین کی اینتھنال میں تکسید $PdCl_2$ کے ذریعہ کیٹلائز ہوتی ہے نکل کمپلیکس الکائنس اور بینزین جیسے دیگر نامیاتی مرکبات کی پالیمر سازی میں کافی اہم ہیں۔ فوٹو گرافک انڈسٹری AgBr کی ضیا حساس خصوصیت پر منحصر ہے۔

خلاصہ

d بلاک گروپ 3 تا 12 پر مشتمل ہے جو کہ دوری جدول کے وسیع درمیانی سیکشن کو گھیرے ہوئے ہے۔ عناصر میں اندرونی d ارٹبل بتدریج بھرے ہوتے ہیں۔ f بلاک کو دوری جدول کے نیچے علیحدہ رکھا گیا ہے اور اس بلاک کے عناصر میں $4f$ اور $5f$ ارٹبل بتدریج بھرے جاتے ہیں۔

$3d$، $4d$ اور $5d$ ارٹبل کے بھرنے کے نظیری عبوری عناصر کے تین سلسلے وجود میں آتے ہیں۔ تمام عبوری عناصر نمایاں دھاتی خصوصیات کو ظاہر کرتے ہیں مثلاً بہت زیادہ تناؤ کی قوت، تار پذیری، ورق پذیری، حرارتی اور برقی ایصالیت اور دھاتی خصوصیت وغیرہ۔ ان کے نقطہ گداخت اور نقطہ جوش بہت زیادہ ہیں جس کا سبب $(n-1)d$ الیکٹرانوں کی شمولیت ہے جس کے نتیجے میں مضبوط بین ایٹمی بندش وجود میں آتی ہے۔ ان زیادہ تر خصوصیات میں maxima ہر سلسلہ کے وسط میں واقع ہوتا ہے جو یہ ظاہر کرتا ہے کہ فی d ارٹبل ایک بغیر جوڑے کا الیکٹران خاص طور سے مضبوط بین ایٹمی باہمی عمل کے لیے موافق تشکل ہے۔

متواتر آیونائزیشن اینتھالپی میں ایٹمی عدد میں اضافے کے ساتھ اتنی تیزی سے اضافہ نہیں ہوتا جتنا کہ خاص گروپ عناصر میں ہوتا ہے۔ اس طرح $(n-1)d$ ارٹبل سے الیکٹرانوں کی متغیر تعداد کا زیاں مستعدی کے ساتھ ناموافق نہیں ہے۔ عبوری عناصر کے طرز عمل میں $(n-1)d$ الیکٹرانوں کی شمولیت ان عناصر میں نمایاں خصوصیات کا سبب بنتی ہے۔ اس طرح متغیر تکسیدی حالتوں کے ساتھ ساتھ یہ پیرامقناطیسی طرز عمل، وسیطی خصوصیات، رنگین آینوں انٹراسٹیشیل اور کمپلیکس کی تشکیل کا رجحان ظاہر کرتے ہیں۔

عبوری عناصر بہت زیادہ متنوع کیمیائی طرز عمل ظاہر کرتے ہیں۔ ان میں سے بہت سے تو اس قدر برقی مثبت ہوتے ہیں کہ معدنی تیزابوں میں حل ہوسکیں۔ حالانکہ چند عناصر نوبل ہیں۔ کاپر کو چھوڑ کر پہلے سلسلے کی سبھی دھاتیں نسبتاً متعامل ہیں۔

عبوری دھاتیں آکسیجن، نائٹروجن سلفر اور ہیلوجن جیسی متعدد غیر دھاتوں سے تعل مل کر کے بائزی مرکبات بناتی ہیں۔ پہلے سلسلہ کے عبوری دھاتی آکسائڈ عموماً اس وقت بنتے ہیں جب اونچے درجۂ حرارت پر دھاتیں آکسیجن کے ساتھ تعامل کرتی ہیں۔ یہ آکسائڈ تیزابوں اور اساسوں میں گھل کر آکسودھاتی نمک بناتے ہیں۔ پوٹاشیم ڈائی کرامیٹ اور پوٹاشیم پرمینگنیٹ عام مثالیں ہیں۔ پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کو بنانے کے لیے ہوا کی موجودگی میں کرومائٹ کا القلی کے ساتھ گداخت کیا جاتا ہے اور پھر اسے تیزابی بنایا جاتا ہے۔ پوٹاشیم پرمینگنیٹ بنانے کے لیے پائرولوسائٹ (MnO_2) کا استعمال کیا جاتا ہے۔ ڈائی کرومیٹ اور مینگنیٹ آین دونوں ہی مضبوط تکسیدی ایجنٹ ہیں۔

اندرونی عبوری عناصر لینتھینائڈ اور ایکٹینائڈ دوری جدول کے f بلاک کی تشکیل کرتے ہیں۔ اندرونی ارٹبل $4f$ کے متواتر بھرے جانے کے ساتھ ساتھ سلسلہ (لینتھینائڈ اور ایکٹینائڈ) کے ایٹمی اور آینی سائز میں بتدریج کمی آجاتی ہے۔ اس کا اثر آگے والی دھاتوں کی کیمیا پر خاص طور سے پڑتا ہے۔ لینتھینیم اور تمام لینتھینائڈ ملائم سفید دھاتیں ہیں۔ یہ پانی سے بآسانی تعامل کر کے +3 آین کا محلول بناتی ہیں۔ پرنسپل تکسیدی حالت +3 ہے حالانکہ کبھی کبھی کچھ دھاتیں +4 اور +2 تکسیدی حالتوں کو بھی ظاہر کرتی ہیں۔ مختلف تکسیدی حالتوں میں پائے جانے کی صلاحیت کے پیش نظر ایکٹینائڈ کی کیمسٹری زیادہ پیچیدہ ہے۔ مزید یہ کہ بہت سے ایکٹینائڈ عناصر تابکار ہیں جو کہ ان عناصر کے مطالعہ کو اور زیادہ مشکل بنا دیتے ہیں۔

d اور f عناصر اور ان کے مرکبات کے متعدد مفید استعمال ہیں۔ ان کے اہم استعمال متعدد قسم کے اسٹیل، بطور وسیط کمپلیکس، نامیاتی تالیف وغیرہ میں ہیں۔

مشقیں

8.1 مندرجہ ذیل کے الیکٹرانی تشکل لکھیے۔

(i) Cr^{3+} (iii) Cu^{+} (v) CO^{2+} (vii) Mn^{2+}

(ii) Pm^{3+} (iv) Ce^{4+} (vi) Lu^{2+} (viii) Th^{4+}

8.2 Mn^{2+} مرکبات اپنی 3+ تکسیدی حالت کے تئیں Fe^{2+} کے مقابلے زیادہ مستحکم کیوں ہیں؟

8.3 مختصر طور پر تشریح کیجیے کہ ایٹمی عدد میں اضافہ کے ساتھ عبوری عناصر کی پہلی قطار کے نصف اوائل میں 2+ حالت زیادہ مستحکم کس طرح ہوجاتی ہے؟

8.4 عبوری عناصر کے پہلے سلسلہ میں الیکٹرانی تشکل تکسیدی حالتوں کے استحکام کو کس حد تک متعین کرتا ہے؟ اپنے جواب کی وضاحت مثالوں کے ذریعہ کیجیے۔

8.5 اس عبوری عناصر کی مستحکم تکسیدی حالت کیا ہوسکتی ہے جس کے ایٹموں کی گراؤنڈ اسٹیٹ میں d الیکٹران تشکل $3d^3$، $3d^5$، $3d^8$ اور $3d^4$ ہے؟

8.6 عبوری دھاتوں کے پہلے سلسلہ کے اس آکسودھاتی این آین کا نام بتایئے جس میں دھات کی تکسیدی حالت اس کے گروپ نمبر کے مساوی ہوتی ہے۔

8.7 لینتھینائڈ انقباض کیا ہے؟ لینتھینائڈ انقباض کے نتائج کا بیان کیجیے۔

8.8 عبوری عناصر کی خصوصیات کیا ہیں اور یہ عبوری عناصر کیوں کہلاتے ہیں؟ d بلاک کے کون سے عناصر عبوری عناصر نہیں کہلاتے ہیں؟

8.9 عبوری عناصر کا الیکٹران تشکل غیر عبوری عناصر سے کس طرح مختلف ہے۔

8.10 لینتھینائڈ کے ذریعہ ظاہر کی جانے والی مختلف تکسیدی حالتیں کیا ہیں؟

8.11 وجہ بتاتے ہوئے مندرجہ ذیل کی تشریح کیجیے۔

(i) عبوری دھاتیں اور ان کے بہت سے مرکبات پیرامقناطیسی طرز عمل کا اظہار کرتے ہیں۔

(ii) عبوری دھاتوں کے ٹیومائزیشن کی اینتھالپی بہت زیادہ ہیں؟

(iii) عبوری دھاتیں عموماً رنگین مرکبات بناتی ہیں۔

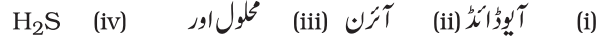
(iv) عبوری دھاتیں اور ان کے بہت سے مرکبات ایک اچھے وسیط کے طور پر کام کرتے ہیں۔

8.12 انٹراسٹیشیل مرکبات کیا ہیں؟ یہ مرکبات عبوری دھاتوں کے لیے کیوں جانے جاتے ہیں؟

8.13 عبوری دھاتوں کی تکسیدی حالتوں میں تغیر غیر عبوری دھاتوں سے مختلف کیوں ہے؟ مثالوں کی مدد سے واضح کیجیے۔

8.14 آئرن کرومائٹ کچ دھات سے پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ بنانے کا طریقہ بیان کیجیے۔ بڑھتی ہوئی pH کا پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کے محلول پر کیا اثر ہوتا ہے؟

8.15 پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کے تکسیدی عمل کا بیان کیجئے اور مندرجہ ذیل کے ساتھ اس کے تعامل کی مساوات لکھیے ۔

(i) آیوڈائڈ (ii) آئرن (iii) محلول اور (iv) H_2S

8.16 پوٹاشیم پرمینگنیٹ کے بتانے کا طریقہ بیان کیجیے ۔ تیزابی پرمینگنیک محلول ۔

(i) آئرن II آین (ii) SO_2 اور

(iii) آگزیلک ایسڈ کے ساتھ کس طرح تعامل کرتا ہے ۔ تعاملات کی آینی مساواتیں لکھیے ۔

8.17 M^{2+}/M اور M^{3+}/M^{2+} نظاموں کے لیے، کچھ دھاتوں کی $E^{\ominus}$ قدریں ذیل میں دی گئی ہیں ۔ ان اعداد وشمار کا استعمال کر کے مندرجہ ذیل پر اپنی رائے پیش کیجیے

(i) Cr^{3+} اور Mn^{3+} کے مقابلے میں Fe^{3+} کا تیزابی محلول میں استحکام اور

(ii) وہ آسانی جس کے تحت کرومیم یا مینگنیز دھات کے مقابلے لوہے کی تکسید ہوتی ہے ۔

8.18 پیشین گوئی کیجیے کہ مندرجہ ذیل میں سے کون آبی محلول میں رنگین ہوگا؟ Ti^{3+}، V^{3+}، Cu^{+}، Se^{3+}، Mn^{2+}، Fe^{3+} اور CO^{2+} ۔ ہر ایک کے لیے وجہ بتائیے ۔

8.19 پہلے عبوری سلسلہ کے عناصر کے لیے 2+ تکسیدی حالت کے استحکام کا موازنہ کیجیے ۔

8.20 مندرجہ ذیل کے حوالے سے ایکٹینائڈ کی کیمسٹری کا لینتھینائڈ کی کیمسٹری سے موازنہ کیجیے ۔

(i) الیکٹران تشکل (iii) تکسیدی حالت

(ii) ایٹمی اور آینی سائز (iv) کیمیائی تعاملیت

8.21 آپ مندرجہ ذیل کی کیا وجہ بتائیں گے؟

(i) d^4 اسپیشیز میں سے Cr^{2+} مضبوط تحویلی ایجنٹ ہے جبکہ مینگنیز (III) مضبوط تکسیدی ایجنٹ ہے ۔

(ii) کوبالٹ (II) آبی محلول میں مستحکم ہے لیکن کمپلیکس ریجنٹ کی موجودگی میں بہ آسانی تکسید ہو جاتا ہے ۔

(iii) آینوں میں d^1 تشکل بہت زیادہ غیر مستحکم ہے ۔

8.22 غیر تناسب سے کیا مراد ہے؟ آبی محلول میں غیر تناسب تعاملات کی دو مثالیں پیش کیجیے ۔

8.23 عبوری دھاتوں کے پہلے سلسلہ کی کون سی دھات زیادہ تکرار کے ساتھ 1+ تکسیدی حالت کو ظاہر کرتی ہے اور کیوں؟

8.24 مندرجہ ذیل گیسی آینوں میں بغیر جوڑے کے الیکٹرانوں کی تعداد کا حساب لگائیے ۔

Mn^{3+}، Cr^{3+}، V^{3+}، Ti^{3+} ۔ ان میں سے کون آبی محلول میں سب سے زیادہ مستحکم ہے؟

8.25 عبوری دھاتوں کی کیمسٹری کی مندرجہ ذیل خصوصیات کے لیے مثالیں دیجیے اور وجہ بتائیے ۔

(i) عبوری دھات کا کمترین آکسائڈ اساسی ہے ۔ سب سے بڑا ایمفوٹیرٹ/تیزابی ہے ۔

(ii) عبوری دھاتیں آکسائڈ اور فلورائڈ میں سب سے زیادہ تکسیدی حالت ظاہر کرتی ہیں ۔

(iii) دھات کے آکسوا ین آینوں میں سب سے زیادہ تکسیدی حالت ظاہر ہوتی ہے۔

8.26 مندرجہ ذیل کی تیاری کے مراحل بیان کیجیے۔

(i) کرومائٹ کچ دھات سے $K_2Cr_2O_7$ (ii) پائرولوسائٹ کچ دھات سے $KMnO_4$

8.27 بھرت کیا ہیں؟ اس اہم بھرت کا نام بتایئے جو لینتھینائڈ دھاتوں پر مشتمل ہوتی ہے۔ اس کے استعمال بھی لکھیے۔

8.28 اندرونی عبوری عناصر کیا ہیں؟ متعین کیجیے کہ مندرجہ ذیل میں سے کون سے ایٹمی اعداد اندرونی عبوری عناصر کے ایٹمی عدد میں: 29، 59، 74، 95، 102، 104

8.29 ایکٹینائڈ عناصر کی کیمسٹری اتنی آسان نہیں ہے جتنی کہ لینتھینائڈ کی ہے ان عناصر کی تکسیدی حالت کی مثالیں دے کر اس بیان کے لیے جواز پیش کیجیے۔

8.30 ایکٹینائڈ سلسلہ کا آخری عنصر کون سا ہے؟ اس عنصر کا الیکٹرانی تشکل لکھیے۔ اس عنصر کی ممکنہ تکسیدی حالت پر اپنی رائے پیش کیجیے۔

8.31 Ce^{3+} آین کا الیکٹرانی تشکل معلوم کرنے کے لیے ہنڈ کا قاعدہ استعمال کیجیے اور spin-only، فارمولہ کی بنیاد پر اس کے مقناطیس مومنٹ کا حساب لگایئے۔

8.32 لینتھانائڈ سلسلہ کے ان ممبران کے نام بتایئے جو 4+ تکسیدی حالتوں کو ظاہر کرتے ہیں اور وہ جو 2+ تکسیدی حالتوں کو ظاہر کرتے ہیں۔ اس قسم کے طرز عمل اور ان عناصر کے الیکٹرانی تشکل کے درمیان تعلق قائم کیجیے۔

8.33 مندرجہ ذیل حوالوں کے ساتھ ایکٹینائڈ کی کیمسٹری کا لینتھینائڈ کی کیمسٹری سے موازنہ کیجیے۔

(i) الیکٹرانی تشکل (ii) تکسیدی حالتیں اور (iii) کیمیائی تعاملیت

8.34 ان عناصر کے الیکٹرانی تشکل لکھیے جن کے ایٹمی عدد 61، 91، 101 اور 109 ہیں۔

8.35 عبوری دھاتوں کے پہلے سلسلہ کی عمومی خصوصیات کا موازنہ ان کے متعلقہ عمودی کالموں میں دوسرے اور تیسرے سلسلہ کی دھاتوں سے کیجیے۔ مندرجہ ذیل نکات پر مخصوص توجہ دیجیے۔

(i) الیکٹرانی تشکل (ii) تکسیدی حالتیں (iii) آیونائزیشن اینتھالپی اور (iv) ایٹمی سائز

8.36 مندرجہ ذیل ہر ایک آین میں 3d الیکٹرانوں کی تعداد لکھیے۔

Ti^{2+}، V^{2+}، Cr^{3+}، Mn^{2+}، Fe^{3+}، CO^{2+}، Ni^{2+} اور Cu^{2+}۔ دکھایئے کہ ان ہائڈریٹیڈ آینوں کے ذریعہ گھر یے گئے پانچ 3d ارٹبل کے بارے میں کیا امید کرتے ہیں۔

8.37 اس بیان پر اپنی رائے پیش کیجیے کہ پہلے عبوری سلسلہ کے عناصر بھاری عبوری عناصر کے مقابلے کئی مختلف خصوصیات کے حامل ہوتے ہیں۔

8.38 مندرجہ ذیل کمپلیکس اسپیشیز کے مقناطیسی مومنٹ کی قدروں سے کیا نتیجہ اخذ کیا جاسکتا ہے؟

مثال	مقناطیسی مومنٹ (Bm)
$K_4[M_n(CN)_6)$	2-2
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	5-3
$K_2[MnCl_4]$	5-9

متن پر مبنی کچھ سوالوں کے جواب

8.1 چاندی (z=47) 2+ تکسیدی حالت کو ظاہر کرسکتی ہے۔ جب اس میں نامکمل بھرے ہوئے d ارٹبل (4d) ہوں گے، اس طرح یہ عبوری عنصر ہے۔

8.2 دھاتی بانڈ کی تشکیل میں، زنک کے معاملے میں $3d$ ارٹبل سے کوئی بھی الیکٹران شامل نہیں ہوتا، جبکہ $3d$ سلسلہ کی دیگر دھاتوں میں دھاتی بانڈ کی تشکیل میں d ارٹبل کے الیکٹران ہمیشہ شامل رہتے ہیں۔

8.3 مینگنیز (Z=25) کیونکہ اس کے ایٹم میں بغیر جوڑے کے الیکٹرانوں کی تعدا سب سے زیادہ ہوتی ہے۔

8.5 آیونائزیشن اینتھالپی میں بے قاعدہ تغیر مختلف 3d تشکلات (مثلاً d^0، d^5، d^{10} استثنیٰ طور پر مستحکم ہیں) کے استحکام کی متنوع ڈگری کا سبب ہے۔

8.6 کم سائز اور بہت زیادہ برقی منفیت کی وجہ سے آکسیجن یا فلورین دھات کو اس کی سب سے زیادہ تکسیدی حالت تک تکسید کرسکتی ہے۔

8.7 Cr^{2+}، Fe^{2+} کے مقابلے میں مضبوط تحویلی ایجنٹ ہے۔

وجہ: $d^4 \rightarrow d^3$ Cr^{2+} سے Cr^{3+} معاملے میں ہوتا ہے۔

لیکن $d^6 \rightarrow d^5$، Fe^{2+} سے Fe^{3+} کے معاملے میں ہوتا ہے۔

ایک میڈیم (مثلاً پانی) میں d^3 بہ مقابلے d^5 زیادہ مستحکم ہے (دیکھیے CFSE)

8.9 Cu کی آبی محلول میں غیر متناسبت ہوتی ہے یعنی

$$2Cu^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$$

اس کے لیے E^0 کی قدر موافق ہے۔

8.10 $5f$ الیکٹرانوں کی نیوکلیائی چارج کے ذریعہ زیادہ مؤثر طور پر شیلڈنگ ہوجاتی ہے۔ بالفاظ دیگر سلسلہ میں $5f$ الیکٹران خود ایک عنصر سے دوسرے عنصر میں کمتر ور شیلڈنگ مہیا کرتے ہیں۔